

Beitrag zur Kenntnis
der Absorptionsfarben zweiter Ordnung
und der Beziehungen
zwischen Konstitution und Farbe
bei Radikalsalzen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

URBAN ZENHÄUSERN
aus Unterbäch/Wallis

Basel, 1965



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546706_0050

Beitrag zur Kenntnis
der Absorptionsfarben zweiter Ordnung
und der Beziehungen
zwischen Konstitution und Farbe
bei Radikalsalzen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

URBAN ZENHÄUSERN
aus Unterbäch/Wallis

Basel, 1965

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen
Fakultät auf Antrag der
Herren Professoren

R. Wizinger

S. Fallab

Basel, den 2. März 1965

Dekan

H. Annaheim

Mikrokopie GmbH. · München 22 · Bruderstraße 9



Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Farbenchemie der Universität Basel ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. R. Wizinger, unter dessen Leitung diese Arbeit stand, möchte ich für seine wertvollen Anregungen und seine stete Hilfsbereitschaft meinen aufrichtigsten Dank aussprechen.

Ich danke auch der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie, Zürich - vor allem ihrem Vorsitzenden, Herrn Dr. R.C. Vetter, Basel - die durch Gewährung eines Stipendiums mich während der Ausführung der vorliegenden Dissertation unterstützte.

Meiner lieben Mutter

THEORETISCHER THEIL

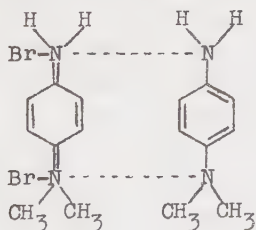
I. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Wandert eine nicht zu breite Absorptionsbande vom violetten Ende des Spektrums an das rote Ende, so ändert sich bekanntlich der subjektive Farbeindruck in der Reihenfolge: Citronengelb, gelb, orange, rot, carminrot, violett, blau, blaugrün. Es stellt sich nun die Frage, welche Farben wohl auftreten würden, wenn man in einen Farbstoff, dessen Absorptionsmaximum im Rot liegt, noch weitere bathochromwirkende Gruppen einführen würde.

Vom Studium des interessanten "Wursterschen Rot" ausgehend ¹⁾, kam Jean Piccard zur Arbeitshypothese, dass sich zur Beantwortung dieser Frage die in saurer Lösung entstehenden Oxydationsprodukte von N-Aryl-benzidinen eignen dürften.

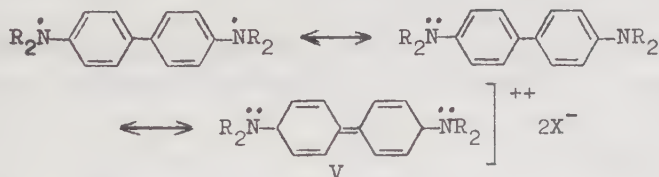
Für diese Substanzen, die im Längerwelligen absorbieren müssten, schuf J. Piccard 1913 den Begriff der "Absorptionsfarben zweiter Ordnung". Er definierte diesen Begriff folgendermassen: "Die Farbe einer chemischen Verbindung ist "Absorptionsfarbe zweiter Ordnung" zu nennen, wenn die betreffende Verbindung einer homologen Reihe farbiger Verbindungen angehört, deren vorgehende Glieder die gewöhnliche Reihenfolge der Farben chemischer Farbstoffe bereits durchlaufen haben".²⁾

Dem Wursterschen Rot wurde von Willstätter und Piccard eine chinhydranartige "merichinoide" Konstitution zugeschrieben im Sinne des Formelbildes

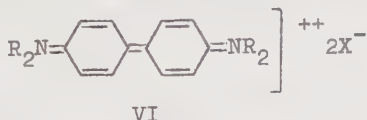


Heute steht jedoch fest, dass das Wurstersche Rot und die analogen Farbsalze aus 1 Mol p-Diamin und einem Äquivalent eines Halogens oder eines sonstigen Oxydationsmittels monomolekulare Radikalsalze sind. Sie können in den Grenzzuständen als Ameniumsalze (Bezeichnung nach W. Dilthey und R. Wizinger 1925) oder

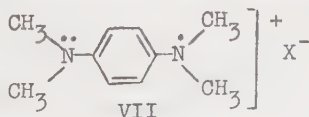
Diese Formeln mit fünfwertigem Stickstoff sind in der ursprünglichen Form heute nicht mehr haltbar. In Wirklichkeit liegen hier zwei Anionen und ein doppeltgeladenes Diaminkation vor, letzteres ist entstanden durch Abgabe zweier Elektronen an die beiden Reste. Die Elektronenverteilung im Kation ist bis heute noch nicht abgeklärt. Folgende Formeln geben bloss Möglichkeiten von Extremformen wieder.



Eine vierte Formel, die den Ausgleich der Elektronendichte veranschaulicht, ist die Chinondiimoniumform:



Nachdem M. Gomberg³⁾ schon 1900 das Triphenylmethyl entdeckt hatte, haben Radikale, deren Stabilität in Lösung zur Aufnahme eines Spektrums ausreicht, das Interesse des Chemikers sowohl ihrer Reaktivität als ihrer Farbe wegen gefunden. L. Michaelis hat erstmals den Radikalsalzcharakter des Wursterschen Blaus nachgewiesen, indem er den Paramagnetismus gemessen hatte⁴⁾.



N.M. Ertaman⁵⁾ hat erstmals versucht, durch spektroskopische Messungen die Hypothese von J. Piccard zu beweisen. Seine Untersuchung musste sich auf das nahe Infrarot beschränken, weil damals im Institut für Farbchemie nur ein Spektrophotometer Beckman DU zur Verfügung stand, welches das Gebiet über 1100 m nicht zu erfassen gestattete.

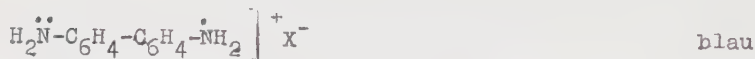
Da uns heute im Beckman Photospektrometer DK-2 ein Apparat zur Verfügung steht, mit dem wir die Absorptionsmaxima bis ca. 2000 m genau ermitteln können, haben wir einige der substituierten

p-Diamin- und Benzzidinradikale hergestellt, die schon J. Piccard in seinen Betrachtungen erwähnt hat.

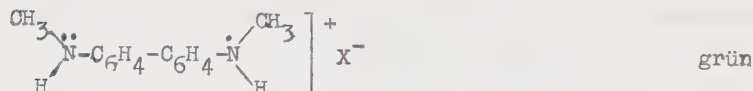
Zuerst sollte die Reihe der Wursterschen Farbstoffe durch das Radikalsalz aus Tetraphenylparaphenylendiamin ergänzt werden.

Die Maxima des Wursterschen Rots und des Wursterschen Blaus waren schon ausgemessen. Durch Vergleich mit den Radikalsalzen aus Tetramethyl- und Tetraphenylbenzzidin sollte der bathochrome Einfluss des zweiten Benzolringes ermittelt werden.

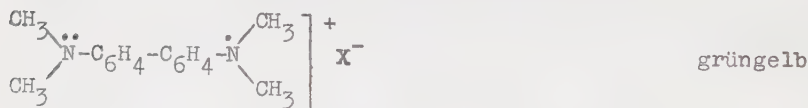
Für die "merichinoiden" Salze, d.h. die Radikalsalze, der Benzzidinreihe hatte J. Piccard folgende Farbtöne angegeben:



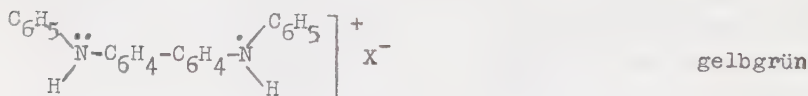
blau



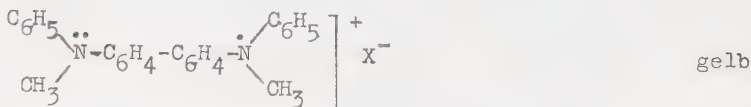
grün



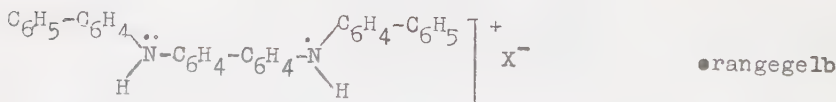
grüngelb



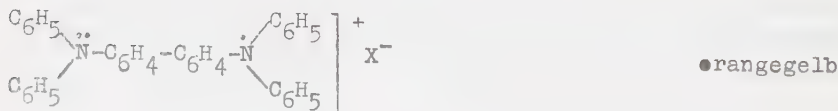
gelbgrün



gelb

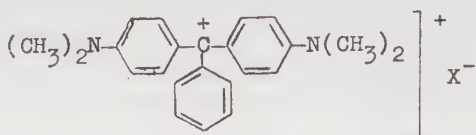


• orangegelb



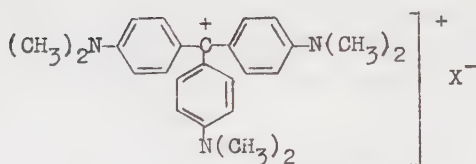
• orangegelb

Den bekanntesten Fall der "Inversion der Auxochrome", wie wir diese Erscheinung nennen, stellt das Farbstoffpaar Malachitgrün VIII und Kristallviolett IX dar.



λ_{max} : 631 m μ

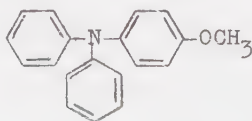
VIII



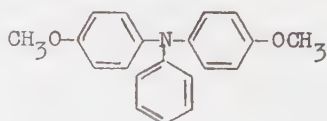
λ_{max} : 585 m μ

IX

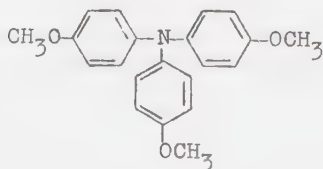
Uns hat nun interessiert, ob dieser Satz über die "Inversion der Auxochrome" auch bei Radikalsalzen bewiesen werden kann. Nachdem durch das steigende allgemeine Interesse an den Radikalsalzen die Arbeiten darüber immer zahlreicher wurden, finden wir in der Literatur schon eine ganze Anzahl hiehergehörender Verbindungen beschrieben, doch sind die Reihen noch lückenhaft. Unser Plan war nun, diese Reihe in entsprechender Weise zu ergänzen. Um diese Prüfung durchführen zu können, war es nötig, folgende auxochromhaltigen Derivate zu synthetisieren und in die entsprechenden Radikalsalze zu überführen.



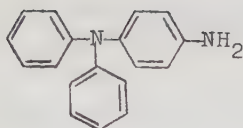
X



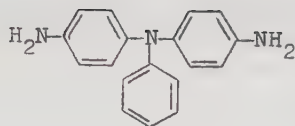
XI



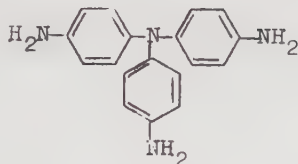
XII



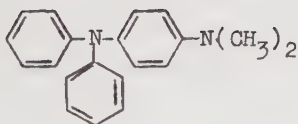
XIII



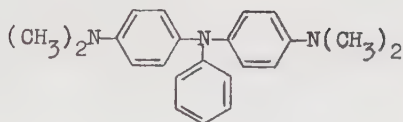
XIV



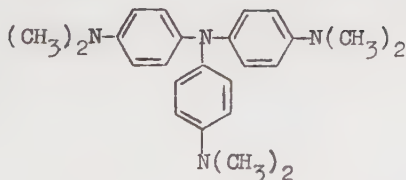
XV



XVI



XVII



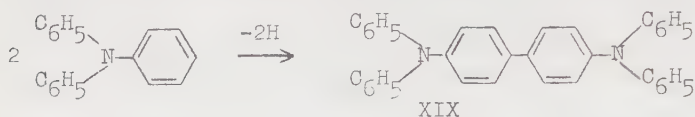
XVIII

Falls in der Reihe der Radikalsalze die gleichen Beziehungen Gültigkeit haben sollten, wie in der Reihe der Triarylcarbeniumsalze, so wäre zu vermuten, dass beim Uebergang von den Radikalsalzen mit einem Auxochrom zu denjenigen mit zwei Auxochromen infolge der Verlängerung des Resonanzsystems ein bathochromer Effekt eintreten würde, dass aber beim Uebergang zu den Salzen mit drei Auxochromen ein hypsochromer Effekt sich einstellen müsste infolge der invertierenden Wirkung des dritten Auxochroms.

II. DARSTELLUNG UND BESCHREIBUNG DER GRUNDKÖRPER

Vorerst sei die Synthese der p-Phenylendiamine und Benzidine, die wir zum Beweis der Piccard'schen Hypothese dargestellt haben, beschrieben.

Tetraphenylbenzidin ist erstmals von H. Wieland 1913⁹⁾ durch Oxydation von Triphenylamin dargestellt worden. Rein stöchiometrisch lässt sich der Vorgang wiedergeben durch das Formelbild



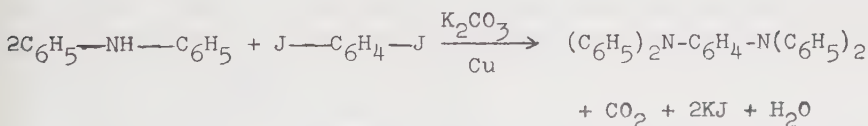
H. Wieland benutzte als Oxydationsmittel Natriumbichromat in Eisessig. Er oxydierte über die Tetraphenylbenzidinstufe hinaus bis zum Farbsalz. Vermutlich handelte es sich dabei um das chinoid-Disalz. Dieses reduzierte er dann mit Zinkstaub zum Tetraphenylbenzidin zurück.

Wir haben das Verfahren etwas abgeändert. Zunächst mussten wir das oberflächliche Triphenylamin darstellen. Hierzu benutzten wir die inorganic Synthesis 1, 544 angegebene Vorschrift, nach welcher Di-phenylamin und Jodbenzol in Nitrobenzol bei Gegenwart von K_2CO_3 und Ullmannkupfer miteinander umgesetzt werden. Das Rohprodukt wird aus Essigester umkristallisiert. Die Ausbeuten an Reinprodukt - farblose Blättchen vom Smp. $126-127^\circ\text{C}$ - betragen nahezu 70 % der Theorie.

Im Oxydationsprozess hielten wir uns an die Angaben von H. Wieland. Nach der Zugabe des Natriumbichromats zur Eisessiglösung des Triphenylamins wurde die Lösung sofort intensiv blau. Innerhalb von zwei Minuten änderte sich der Farbton über rot nach olivgrün. Nun wurde mit Zinkstaub zur Farblosigkeit reduziert. Die Ullmannlösung des Amins weist eine stark blaue Fluoreszenz auf. Beim Einengen der Lösung fiel das Tetraphenylbenzidin aus. Wir haben es dreimal aus Dioxan umkristallisiert, erhielten es dabei aber nicht analysenrein. Ganz schwach gelbliche Nadeln konnten durch Vakuumsublimation analysenrein bekommen werden. Die Sublimation bei 12-14 mm Hg und 140°C erwies sich sehr langwierig, konnten doch innerhalb 24 Stunden höchstens 100 mg sublimiert werden.

Das Tetraphenylbenzidin wurde - mit etlichen Abweichungen im Reinigungsverfahren - nach der Methode von F. Ullmann dargestellt.⁸⁾ Danach werden 2 Mol Dimethylanilin mittels konzentrierter Schwefelsäure und Terpentinöl in der p-Stellung zusammenoxydiert. Nach 6 stündigem Erhitzen von Dimethylanilin in Schwefelsäure und Terpentinöl erhielten wir eine rotbraune Masse, die wir in die zehnfache Menge Wasser gossen. Dann wurde unverbrauchtes Dimethylanilin mit Wasserdampf abgeblasen. Durch Kochen mit Tierkohle wurde die schwefelsaure Lösung entfärbt und in der Kälte vorsichtig mit Ammoniak versetzt. Zur Umkristallisation bewährte sich am besten tertiär-Amylalkohol. Wir erhielten so das Tetramethylbenzidin in farblosen, langen Nadeln vom Smp. 197°C.

Tetraphenyl-p-phenylendiamin war schon 1899 von C. Haeussermann und B. Bauer⁶⁾ durch Umsatz von p-Dichlorbenzol mit Diphenylaminkalium (Schmelze von Diphenylamin mit metallischem Kalium) hergestellt worden. 1907 übertrug J. Goldberg und Nimerowsky⁷⁾ die bekannte Ullmann-Reaktion auf dieses Beispiel. Sie gingen aus von p-Dijodbenzol und erhielten mit Diphenylamin und Kaliumkarbonat bei Gegenwart von Ullmannkupfer in Nitrobenzol das Tetraphenyl-p-phenylendiamin



Diese Methode hat den Vorteil, dass die doch etwas unangenehme Schmelze von Diphenylamin und Kalium vermieden wird. Wir haben daher das Verfahren von J. Goldberg vorgezogen und festgestellt, dass es zu guten Ausbeuten führt. Das Rohprodukt liess sich aus Benzol gut umkristallisieren. Das gebildete Wasser wurde laufend aus dem Reaktionsgemisch entfernt, indem man es mit einem kleinen Teil des Nitrobenzols abdestillierte. Nach 30 stündiger Reaktionszeit bestand das Destillat nur noch aus Nitrobenzol, was das Ende der Reaktion anzeigte. Das Amir. wurde vorgereinigt, indem man alle flüchtigen Teile mit Wasserdampf entfernte, wobei das rohe Tetraphenyl-p-phenylendiamin zurückblieb. Es wurde abgenutscht, in Benzol gelöst, die unlöslichen Verunreinigungen abfiltriert und das Filtrat mit Tierkohle ge-

kocht. Das Amin fiel in der Kälte aus. Schon nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzol erhielt man die Substanz in reinweissen Nadeln vom Smp. 199-200°C.

Wie oben erwähnt benötigten wir zur Aufklärung der Wirkung des dritten Auxochroms bei Radikalsalzen mit einem, zwei und drei auxochromen Gruppen die Triphenylamine, mit den Gruppen $\text{CH}_3\text{O}-$, $\text{H}_2\text{N}-$, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-$. Wir stellten zuerst das Mono-, Di- und Triamino-triphenylamin dar.

Das p-Aminotriphenylamin wurde durch Reduktion des Nitrokörpers synthetisiert. Das p-Nitrotriphenylamin war am leichtesten aus p-Nitrojodbenzol und Diphenylamin herstellbar. p-Nitrojodbenzol lässt sich durch Nitrieren von Jodbenzol mit konzentrierter Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure erhalten. Die Synthese verlief mit guten Ausbeuten, 74% der Theorie. Aus Benzol kristallisierten schöne, weisse Nadeln vom Smp. 171,5°C.

p-Nitro-Triphenylamin wurde von uns ähnlich wie von St. Gamberjan dargestellt, aus p-Nitrojodbenzol und Diphenylamin mit K_2CO_3 und Cu in katalytischen Mengen durch 12 stündiges Kochen in Nitrobenzol. Nitrobenzol, unverändertes Diphenylamin und Nitrojodbenzol wurden mit Wasserdampf aus dem Reaktionsgemisch abgeblasen. Das Rohprodukt befreiten wir von Wasser und nahmen es in Aceton, in dem es sehr leicht löslich ist, auf. Wir filtrierten von unlöslichen Verunreinigungen ab. Das Filtrat wurde darauf eingeeengt. Das Umkristallisieren bereitete uns ziemlich grosse Schwierigkeiten. In einigen der üblichen Lösungsmittel wie z.B. Chloroform, Aceton, Benzol, Essigester u.a.m. ist die Substanz zu leicht löslich, während sie in anderen, wie in Alkohol, sehr schwer löslich ist. In viel Eisessig löst sich p-Nitrotriphenylamin in der Hitze. Dieses Lösungsmittel hat sich bei uns zur Reinigung am besten bewährt. Die Substanz wurde in einem sehr grossen Volumen an Lösungsmittel durch Kochen am Rückfluss zur Lösung gebracht. Wir liessen darauf langsam abkühlen, wobei die Substanz als feines gelbes Pulver vom Smp. 144°C ausfiel.

St. Gamberjan¹⁰⁾ hat den Nitrokörper mit Zinkstaub in Eisessig zum p-Aminotriphenylamin reduziert. Wir erzielten mit dieser Methode sehr schlechte Ausbeuten. Der beste Erfolg war uns beschieden mit der Reduktion durch Zinn-II.-chlorid in Salzsäure, in Anlehnung an die Vorschrift in Org.Synth.II., 130-133, für die Reduktion von m-Nitrobenzaldehyd zu m-Aminobenzaldehyd.

Zinnchlorid wurde bei tiefer Temperatur in konzentrierter Salzsäure gelöst und dann die Nitroverbindung zugegeben. Langsam erhitzen wir nun auf Wasserbadtemperatur und liessen zwei Stunden lang am Rückfluss unter kräftigem Rühren reagieren. Die abgekühlte Lösung wurde vorsichtig mit verdünntem Ammoniak versetzt. Das ganze Gemisch dampften wir nun zur Trockne ein. Zurück blieb dabei Zinnhydroxyd und das Amin. Das Letztere wurde nun mit Benzol extrahiert, die benzolische Lösung eingeeengt, worauf p-Aminotriphenylamin ausfiel. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol erhielten wir fast farblose Nadeln vom Smp. 146-147°C.

Das p,p'-Dinitrotriphenylamin konnte durch Nitrieren des Triphenylamins unter leichter Abänderung einer Vorschrift von R. Herz¹¹⁾ hergestellt werden. Die Temperatur darf 60°C nicht übersteigen. Sobald alles Triphenylamin gelöst war, liessen wir sofort abkühlen bis auf 27-28°C. Bei dieser Temperatur blieb das Gemisch 2 Stunden stehen. Darauf gaben wir wenig Wasser hinzu, worauf sich ein braungelber, kristalliner Niederschlag bildete. Wir kristallisierten zweimal aus etwa 80%iger Essigsäure um. Wir erhielten so gelbe Nadeln vom Smp. 195-197°C. Da Herz einen Schmelzpunkt von 206-207°C angegeben hatte, brachten wir vorsichtshalber unser Präparat zur Analyse. Die erhaltenen Werte bestätigten, dass reines Dinitrodiphenylamin vorlag.

Das p,p'-Dinitrotriphenylamin wurde analog dem Mononitrokörper mit Zinnchlorid und Salzsäure reduziert, nur verlängerten wir die Reaktionszeit um eine Stunde, da nach zwei Stunden Reaktionsdauer noch ziemlich viel unreduzierte Substanz vorhanden war. Das reduzierte Produkt liess sich in sehr verdünntem Alkohol zu leicht gelblichen Nadeln umkristallisieren, die bei 187°C unter Zersetzen schmelzen.

Das p,p',p''-Trinitrotriphenylamin liess sich durch Nitrieren mit rauchender Salpetersäure und Eisessig synthetisieren. Die Temperatur wurde unter Rückfluss 4 Stunden auf 100°C gehalten. Umkristallisieren konnte man das Rohprodukt, indem es in heissem Nitrobenzol gelöst wurde und zur erkalteten Lösung tropfenweise wenig Alkohol gegeben wurde. Der Schmelzpunkt, den C. Heyderick¹²⁾ und R. Herz¹¹⁾ mit 280°C angaben, lag bei uns bei 306°C. Auch diesmal liessen wir, um sicher zu gehen, das Produkt analysieren.

Die Resultate stimmten sehr gut.

Das Amin wurde wiederum durch Reduktion des Nitrokörpers hergestellt. Umkristallisiert wurde aus verdünntem Alkohol. Die Substanz hat keinen scharfen Schmelzpunkt; sie fängt bei 230°C an sich zu zersetzen.

Als weitere Reihe von Verbindungen mit einem, zwei und drei Auxochromen wurden die Substanzen mit Methoxygruppen synthetisiert. Das p-Monomethoxytriphenylamin liess sich mit wenigen Abweichungen nach der Methode von H. Wieland darstellen¹³⁾, aus Diphenylamin und p-Jodanisol mit Kaliumcarbonat unter Zusatz von katalytischen Mengen Kupfer und Jod in Nitrobenzol. Durch Verlängern der Reaktionsdauer auf 24 Stunden konnten gegenüber H. Wieland die Ausbeuten recht gut verbessert werden. Nach dem üblichen Reinigungsverfahren, das wir schon oben erwähnten, wurden die flüchtigen Anteile mit Wasserdampf abgeblasen. Aus Aethanol schieden schöne, weisse Kristalle aus. Smp. $105-106^{\circ}\text{C}$.

Aus Dianisylamin und Jodbenzol synthetisierten wir analog der Ullmann-Methode p,p'-Dimethoxy-triphenylamin. Zur Darstellung des Dianisylamins brauchten wir erst das Acetyl-p-Anisidin. Es wurde nach dem Verfahren von Pawlewski¹⁴⁾ durch Vermengen von p-Anisidin mit Thioessigsäure und Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur gewonnen. Die Reaktion verläuft sehr stürmisch, gibt aber bei der nötigen Vorsicht recht gute Ausbeuten. Wir erhielten schöne, rhombische Tafeln, die beträchtlich höher schmolzen, als das von Pawlewski hergestellte Produkt, nämlich bei $138-139^{\circ}\text{C}$ gegenüber $134-132^{\circ}\text{C}$.

Zum p-Jodanisol¹⁵⁾ gelangen wir durch die Sandmeyer-Reaktion mit p-Anisidin. Das Diazoniumsalz liessen wir 12 Stunden bei $80-90^{\circ}\text{C}$ mit Kalium reagieren. Das rohe p-Jodanisol wurde durch Wasserdampfdestillation abgetrennt. Es ging zunächst ölig über, erstarrte aber in der Kälte.

Nun wurde es abfiltriert und in Aceton gelöst. Das p-Jodanisol liess sich nur sehr schwer umkristallisieren. Am besten hat sich bei uns die Methode bewährt, zur Acetonlösung jeweils ganz wenig Wasser bis zur beginnenden Trübung zuzugeben. Dann fielen in der Kälte beim Stehenlassen wenige Kristalle aus. Dieser Prozess, - d.h. erneute Zugabe von Wasser zur Mutterlauge - wurde wiederholt, solange wir schön weisse Kristalle erhielten. Auch p-Dianisylamin kann nach der Ullmann-Reaktion aus Acetyl-p-anisidin und p-Jodanisol dargestellt werden ¹⁶⁾. Nach dem Reinigen durch Wasserdampfdestillation wurde mit Aether extrahiert, der Aether abgedampft. Nun liegt das acethylierte p-Dianisyl vor. Es wurde in Alkohol gelöst und mit konzentrierter Salzsäure durch zweistündiges Kochen verseift. Der dabei gebildete Essigester und das Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck abdestilliert. Den Rest nahmen wir in Aether auf, fügten die gleiche Menge Wasser zu und neutralisierten darauf mit Soda. Das Dianisylamin, das in der Aetherschicht bleibt, konnte bequem abgetrennt werden.

Nachdem der Aether getrocknet und abgedampft war, nahmen wir das rohe, rot-braun gefärbte Amin in Alkohol auf. Zur Reinigung wurde es mehrmals aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. So erhielten wir das p-Dianisylamin in glänzenden, schwach rosafarbenen Schuppen. p-p'-Dimethoxy-triphenylamin wurde nun aus Dianisylamin mit Jodbenzol dargestellt. Die Substanz lag nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol in guter Ausbeute in rein weissen Nadeln vor.

Das letzte Glied der Methoxyreihe, das Trimethoxy-triphenylamin konnte auch nach der Ullmann-Reaktion dargestellt werden ¹⁷⁾ und zwar aus Dianisylamin und p-Jodanisol. Bis zur Reinigung gingen wir nach dem üblichen Verfahren vor. Nachdem die Substanz in Aether aufgenommen war, blieb, nachdem wir den Aether abgedampft hatten, jedesmal eine ölige Masse zurück. Aus dem Oel erhielten wir durch Anreiben mit wenig Eisessig Kristalle. Diese wurden zweimal aus Alkohol und dann schliesslich unter Zusatz von Tierkohle und etwas Zinkstaub aus Eisessig umkristallisiert. Das nahezu farblose Produkt schmilzt bei 94-95°C.

Als weitere Reihe von substituierten Triphenylaminen mit einem, zwei und drei Auxochromen synthetisierten wir die p-Dimethylamino-verbindungen.

Entsprechend dem, bis jetzt oft variierten Verfahren von Ullmann, sollten wir das p-Dimethylamino-triphenylamin durch Reaktion von p-Jod-dimethylanilin mit Diphenylamin darstellen können. Schon O. Neunhoffer¹⁸⁾ hatte festgestellt, dass p-Jod-dimethylanilin so reaktionsträge ist, dass sich diese Methode hier nicht anwenden lässt. Der genannte Forscher beschreibt folgende Reaktion: Er stellt die Lithiumverbindung des Diarylamins her und lässt unter Zugabe von wenig Kupfer-I-jodid mit dem entsprechenden Arylhalogenid reagieren. Das p-Dimethylamino-triphenylamin ist auf diesem Weg durch Reaktion von p-Jod-dimethylanilin mit Diphenylaminlithium herstellbar.

Zuerst synthetisierten wir das p-Jod-dimethylanilin. Es wurde zu Dimethylanilin in Eisessig Jod gegeben. Nun liessen wir das Gemisch unter gelegentlichem Umrühren zwei Tage an der Luft stehen und gossen es anschliessend in Wasser. Es fiel eine körnige, schwarze Masse aus. Wir filtrierten sie ab und wuschen gut mit Wasser nach. Darauf wurde in Alkohol gelöst und mit Thiosulfat entfärbt. Durch Zusatz von Wasser gefällt und Umkristallisieren aus Alkohol erhielten wir das p-Jod-dimethylanilin in leicht bläulich schimmernden Blättchen.

Wir stellten nun auf die übliche Weise das Phenyllithium dar. Für die nachfolgende Reaktion wurde dafür gesorgt, dass alle Reagentien wie Lösungsmittel absolut rein und wasserfrei waren - es wurde in Reinstickstoffatmosphäre gearbeitet. Wir gingen folgendermassen vor: Das Diphenylamin lösten wir in Diisoamyläther. Um Luftsauerstoff und Feuchtigkeit auszuschliessen, wurde danach das Reaktionsgefäss gut mit Stickstoff durchspült. Das in Aether gebildete Phenyllithium drückten wir nun durch Glaswolle, die in einem beidseitig mit Schliff versehenen Glasrohr gepresst war, mit Stickstoff in das Reaktionsgefäss. Die ganze weitere Reaktion verlief unter Stickstoffatmosphäre. Das Gemisch wurde ständig gut durchgerührt. Nach Zugabe von wenig Kupfer-I-jodid fügten wir das p-Jod-dimethylanilin hinzu. Der Diäthyläther und das gebildete Benzol wurden abdestilliert und dann zwei Stunden auf Siedetemperatur des Diisoamyläthers (172°C.) erhitzt. Das Reaktionsgemisch färbte sich bald dunkel. Nach zwei Stunden liessen wir, immer noch

unter Stickstoff, erkalten. Die erkaltete Lösung wurde mit Salzsäure ausgezogen und dann vorsichtig, wieder möglichst unter Luftausschluss, mit verdünntem Ammoniak versetzt. Wir konnten praktisch quantitativ das Diphenylamin regenerieren. Da Kupfer-I-jodid bei dieser Reaktion katalytische Wirkung hat und bei Katalysen die Oberflächenwirkung von entscheidender Bedeutung ist, stellten wir das Kupferjodid selber aus Kupfersulfat und Kaliumjodid her und wiederholten den Versuch mit dem frisch gefällten, fein verteilten Kupferjodid. Das Resultat dieses Versuches war kaum merklich besser.

In einem neuen Ansatz benutzten wir als Lösungsmittel anstatt des Diisooamyläthers den bei 187.5°C siedenden Di-n-amyläther. Bei gleicher Reaktionsdauer liess sich das Resultat nicht verbessern. Nun verlängerten wir die Reaktionszeit auf vier Stunden. Dabei war am Schluss weniger Diphenylamin zu isolieren, doch das gewünschte p-Dimethylamino-triphenylamin konnte nicht erhalten werden. Wir verdoppelten die Reaktionszeit nochmals, wobei wir, wie schon bei den letzten Reaktionen, wiederum das frischgefällte Kupferjodid anwendeten. Das Gemisch war nun nach acht Stunden tief dunkel. Nach dem Abkühlen wurde mit Salzsäure ausgezogen. Der Salzsäureauszug wurde mit Wasser stark verdünnt, Unlösliches abfiltriert und das Filtrat vorsichtig mit Ammoniak versetzt. Der Niederschlag war dunkelblau und in den üblichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich. Das Präparat zeigte einen Zersetzungspunkt über 270°C . Es schienen sich hier durch Autoxydation irgendwelche unerwünschten Produkte gebildet zu haben. Die Substanz wurde nicht näher untersucht.

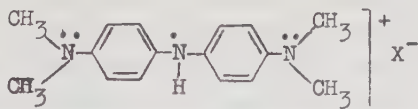
Wir setzten nun die Versuchsreihe mit dem erst verwendeten Diisooamyläther fort. Die Reaktionszeit wurde von Versuch zu Versuch um je eine Stunde verlängert. Immer blieb ein grosser Teil der Ausgangssubstanz unverändert zurück. Bei längeren Reaktionszeiten wurde das Gemisch zusehends dunkler. Wir liessen, nachdem der Diäthyläther abdestilliert worden war, acht Stunden am Rückfluss kochen. Der verdünnte Salzsäureauszug wurde vorsichtig mit verdünntem Ammoniak versetzt. Das Amin fiel feinverteilter als bisher aus. Es wurde abgesaugt und scharf über konzentrierter Schwefelsäure und Kaliumhydroxyd getrocknet. Die leicht bläuliche Substanz hatte einen Schmelzpunkt von $112-115^{\circ}\text{C}$. Nun wurde zweimal aus verdünntem Aethanol umkristallisiert. Die ganz feinen, rein

weissen Nadeln schmolzen bei 114-115°C, was genau der Angabe von O. Neunhoeffler für sein eigenes Präparat entspricht.

Das p,p'-Bis-dimethylamino-triphenylamin hatte W. Madelung¹⁹⁾ durch den Umsatz von Phenylmagnesiumbromid mit Bindschedlers Grün erhalten. Er gibt sehr geringe Ausbeuten an. O. Neunhoeffler ist die Darstellung nach den Angaben von W. Madelung nicht gelungen²⁰⁾. Wir versuchten vorerst, das Produkt auch auf diese Art darzustellen, doch ebenfalls ohne Erfolg. Daher liessen wir analog dem oben erwähnten Verfahren die Lithiumverbindung des Bis-p-dimethylamino-phenylamins mit Jodbenzol reagieren. Erst stellten wir die p-Nitrosoverbindung des Dimethylanilins her. (Vergl. Handbuch der präp. Chemie II. 629). Dazu lösten wir Dimethylanilin in Salzsäure. Bei 0°C wurde die Natriumnitritlösung unter Rühren langsam zugegeben, worauf die Nitrosoverbindung als Chlorohydrat gleich ausfiel. Das Salz wurde aus heissem Wasser umkristallisiert.

Nun legten wir in einen Kolben Salzsäure vor und fügten abwechselungsweise in kleinen Portionen eine Suspension von p-Nitroso-dimethylanilin und Zinkstaub hinzu. Nach der vollständigen Reduktion der Nitrosoverbindung lag eine fast farblose Flüssigkeit vor. Wenn, nachdem vom überschüssigen Zinkstaub abfiltriert wurde, diese verdünnte salzsaure Lösung längere Zeit an der Luft stehenblieb, so färbte sie sich blau bis violett, weshalb wir nach dem Abkühlen sofort Dimethylanilin hinzufügten. Unter Eiskühlung und gutem Rühren tropften wir nun die zur Oxydation konzentrierte Natriumbichromatlösung tropfenweise zu. Nach ganz kurzer Zeit konnte man beobachten, wie jeder Tropfen Oxydationsmittel gleich den grünen Farbstoff bildete. Wir erhielten das Bindschedlersche Grün umso schöner kristallin, je vorsichtiger und langsamer wir oxydierten. Zur Reinigung wuschen wir den Farbstoff mit Alkohol und Aether. Der Farbstoff fiel so in grünen Kristallen an. Wir reduzierten den Farbstoff mit in Natronlauge gelöstem Natriumhydrosulfit. Um das Zink möglichst in Lösung zu halten, fügten wir Ammoniak dazu. Diese Lösung des Reduktionsmittels legten wir vor und liessen durch ein Faltenfilter konzentrierte Farbstofflösung hinzutropfen. Beim Lösen des Farbstoffes zeigt sich, dass dieser, trotz seines kristallinen Zustandes, nicht einheitlich war. Die grünen Kristalle gingen mit grüner Farbe in Lösung und zurück

blieben kupferglänzende Kriställchen. Diese lösten sich erst bei höherer Temperatur, ebenfalls mit grüner Farbe. O. Neunhoeffer²¹⁾ hat nachgewiesen, dass es sich um folgendes Radikalsalz handelt:



Wir werden auf dieses Radikalsalz später nochmals kurz zurückkommen. Im Reduktionsgemisch wurde jeder Tropfen Farblösung sofort entfärbt. Die Leukobase fiel bald aus. Wir nutschten ab und, um ja alles Ammoniak, das die Autoxydation der Leukoverbindung sehr fördert, zu entfernen, wuschen wir mit sehr viel Wasser aus. Das auf Tonscherben über Calciumchlorid und Schwefelsäure getrocknete Amin kristallisierten wir aus Ligroin um und erhielten es so in schönen, glänzenden Blättern.

Das p,p'-Bis-dimethylamino-triphenylamin versuchten wir nun, in der schon erwähnten Art zu synthetisieren. O. Neunhoeffer nahm als Lösungsmittel für die Reaktion der Lithiumverbindung mit dem Halogenid Dibutyläther und liess eine Stunde reagieren. Wir erhielten auf diese Weise wieder zum grössten Teil das unverbrauchte Diphenylamin. Von neuem stellten wir eine Versuchsreihe an, bei der wir die Reaktionszeit um je eine Stunde verlängerten. Bei zwei und drei Stunden Kochen des Gemisches am Rückfluss, wobei als Lösungsmittel immer Dibutyläther genommen wurde, änderte sich das Resultat kaum. Bei der Reaktionsdauer von vier Stunden war beinahe keine Ausgangssubstanz mehr zu isolieren, doch konnten wir auch das von uns gewünschte Triphenylamin nicht zur Kristallisation bringen. Ein Absorptionsspektrum, das wir von der blaugrünen Alkohollösung aufnahmen, zeigte im Infrarot die Bande, die mit derjenigen, die wir später vom Radikal aufnahmen, genau übereinstimmte. Es war also durch Luftoxydation zum Teil das Radikalsalz entstanden. Wir konnten es aber nicht isolieren. In einem neuen Versuch, bei dem alle andern Bedingungen den bisherigen entsprachen, hielten wir die Reaktionsdauer auf fünf Stunden. Das Reaktionsgemisch wurde mit Salzsäure ausgezogen, dann der Salzsäureauszug um ein Vielfaches mit Wasser verdünnt und unlösliche Reste abfiltriert. Das Filtrat wurde nun so gut als möglich unter Luftausschluss mit verdünntem Ammoniak versetzt. Bevor sich

die Base abzuscheiden begann, setzten wir, um die Autoxydation zu vermeiden, noch etwas Natriumdithionit zu. Dann fällten wir das Amin durch weiteren Ammoniakzusatz. Wir saugten scharf ab und trockneten die Substanz über Schwefelsäure und Kaliumhydroxyd im Vakuum. Danach wurde aus Aethanol umkristallisiert. Wir erhielten so das p,p'-Bis-dimethylamino-triphenylamin in Form von weissen Nadeln. Die Substanz ist sehr schwer vor Autoxydation zu schützen, weshalb unsere Ausbeute auch nicht besonders gut war.

III. DARSTELLUNG UND BESCHREIBUNG DER RADIKALSALZE

M. Gomberg²²⁾ stellte das Triphenylmethylradikal durch Oxydation mit AgClO_4 her. Später synthetisierte O. Neunhoffer²³⁾ auf diese Art Ameniumradikalsalze. Diese Methode hat sich auch bei uns gut bewährt, und wo immer möglich haben wir sie auch angewendet. Unser Vorgehen war folgendes: Wir stellten in absolut trockenem Aceton eine $\frac{n}{5}$ AgClO_4 Lösung her. Den Grundkörper, in unserem Fall Amine verschiedener Art, lösten wir in geeignetem Lösungsmittel, wenn es möglich war, in Aceton und konnten so mit einer Pipette die genau berechnete Menge an Oxydationsmittel zugeben. Da die Radikalsalze in allen Fällen recht stark feuchtigkeitsempfindlich sind, dürfen nur absolut trockene Lösungsmittel gebraucht werden. Die Oxydation zeigt sich durch das Farbigerwerden der Lösung an, wobei elementares Silber ausfällt. Das Silber filtrierten wir mit einer Glasfritte (G4) ab, wobei gut mit dem Lösungsmittel nachgewaschen wurde. Hatten wir Aceton als Lösungsmittel, so konnten wir durch Zusatz von Aether das Perchlorat in der Kälte meist gut fällen. Es ist wichtig, dass das Radikalsalz dann gut am Vakuum getrocknet wird. Bei der nun folgenden Beschreibung der Salze gehen wir nur auf deren Darstellung ein, wenn sie stark vom eben geschilderten Verfahren abweicht. Meistens liess sich kein genauer Schmelzpunkt feststellen und die Zersetzungspunkte waren je nach Erhitzungsdauer sehr unterschiedlich, so dass wir darauf verzichteten, sie anzuführen.

Das Tetraphenylbenzidinium-perchlorat fällt in intensiv gelben Kristallen aus. In Aceton und Eisessig ist es leicht löslich mit orangegelber Farbe. Das Maximum im Infrarot liegt bei $1240 \text{ m}\mu$, es zeigt sich eine Schulter bei ca. $900 \text{ m}\mu$ und im sichtbaren Bereich eine sehr gut ausgeprägte Bande bei $470 \text{ m}\mu$.

Die Kristalle des Tetramethyl-benzidiniumradikals sind hellgrün, die sich in Aceton und Eisessig mit grüngelber Farbe lösen. Im Vakuumexicator gut getrocknet sind sie auch an der Luft gut haltbar. Das langwellige Hauptmaximum liegt bei $1015 \text{ m}\mu$ und eine Schulter bei $985 \text{ m}\mu$. Das Absorptionsmaximum im Sichtbaren ist bei $475 \text{ m}\mu$.

Tetraphenyl-p-phenylendiamin ist schwer löslich in Aceton, weshalb wir in Benzol oxydierten. Dabei fiel das Perchlorat mit dem gebildeten Silber aus und wurde abfiltriert. Wir lösten das Salz mit trockenem Aceton. Durch Zugabe von Aether fallen grüne Kristalle aus. Die Maxima, gemessen in Aceton: 820 m μ und 402 m μ .

Das p-Amino-triphenylamenium-perchlorat löst sich mit schwach grüner Farbe in Aceton. Die festen Kristalle sind hellgrün und an der Luft leicht zersetzlich.

Maxima bei 610 m μ mit geringer Extinktion und bei 329 m μ .

Das p,p'-Diamino-triphenylamin wird auch in Aceton oxydiert, wobei die Lösung augenblicklich nach der Zugabe des Perchlorats blau wird. Die Substanz kristallisiert in blauen Nadelchen aus. Maxima: 910 m μ und 635 m μ .

Das p,p',p''-Triamino-triphenylamenium-perchlorat konnten wir in tiefgrünen Kristallen isolieren. Auch die Lösungsfarbe in Aceton ist grün. Die zwei Maxima liegen bei 792 m μ und 380 m μ , wobei auch noch bei 710 m μ eine deutliche Schulter zu erkennen ist.

Da das p-Monomethoxy-triphenylamin in Chloroform besser löslich ist als in Aceton, zogen wir dieses Lösungsmittel für die Oxydation vor. Nach dem Abfiltrieren des gebildeten Silbers konnten wir durch Zugabe von grossem Ueberschuss an Aether in der Kälte das Perchlorat zur Kristallisation bringen. Fest ist die Substanz ein schwachgelbliches, feines Pulver, das in Aceton und Chloroform gelöst ganz hellgelb ist. Das Radikalsalz ist sehr hygroskopisch und lässt sich nach einigem Stehen an der Luft schon nicht mehr in Chloroform lösen.

Maxima: 696 m μ und 330 m μ .

In Chloroform oxydiert und mit Aether gefällt bekamen wir tiefblau Kristalle des p,p'-Dimethoxy-triphenylamenium-perchlorats. In Lösung ist es violettblau. Die Kristalle sind, eine Stunde der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt, kaum noch löslich.

Maxima: 741 m μ , ganz breite Bande mit geringer Extinktion mit Maximum bei 575 m μ .

Die Lösung des p,p',p''-Trimethoxy-triphenylamenium-perchlorats in Chloroform ist blauschwarz. Bei Zugabe von Aether fällt es als

schwarzes, amorphes Pulver aus. Die Acetonlösung erscheint bei grosser Verdünnung grünblau, an der Luft nur ganz kurze Zeit haltbar. λ Maximum: 719 m μ .

p-Dimethylamini-triphenylamin oxydierten wir in Aceton. Die Lösung wird sofort blau. Die Kristalle sind ebenfalls blau und an der Luft recht gut beständig über längere Zeit.

Maxima: 681 m μ , 729 m μ .

Bei der Oxydation des p,p'-Dimethylamino-triphenylamin tritt sofort der Umschlag vom Farblosen in Tiefgrün ein. Die Festsubstanz ist auch grün und kristallin.

Maxima: 1005 m μ , 723 m μ und 328 m μ .

Sowohl beim Benzidinium- wie bei Tetraphenyl-p-phenylendiaminium-perchlorat ist, wie wir schon früher erwähnt haben, die Oxydation über die Radikalstufe hinaus, d.h. durch den weiteren Entzug eines Elektrons zum Disalz möglich. J. Piccard und auch verschiedene andere Autoren, bis in die jüngste Vergangenheit, gebrauchten den Namen Diradikal. Wir möchten diese Substanzen eher, um sich nicht von vornherein auf eine bestimmte Auffassung festlegen zu müssen, als Disalze bezeichnen. Die Tatsache steht fest, dass das ganze System in unseren Beispielen je ein doppelt geladenes Kation **darstellt**, dem zwei Minusladungen gegenüber stehen. In den bis jetzt erwähnten "Diradikalen" (Disalzen) sind die oxydablen Stellen immer durch Konjugation miteinander verbunden. Dass, wenn ein Ausgleich durch Resonanz möglich ist, zwei unpaarige Elektronen, bei denen doch wenigstens eine sehr grosse Tendenz zum Spinausgleich besteht, vorhanden sein sollen, ist bis jetzt unbewiesen.

Die Oxydation vom Radikal zum Disalz ist in unseren Substanzen mit Silberperchlorat nicht mehr möglich, da zur Wegnahme eines zweiten Elektrons ein sehr starkes Oxydationsmittel nötig ist. Die Disalze sind so unbeständig, dass J. Piccard die Isolierung nicht gelungen ist. Er konnte lediglich die Lösungsfarben angeben, nämlich für das Disalz des Tetramethylbenzidins rotorange und für dasjenige des Tetraphenylbenzidins blau.

J. Piccard benutzte zur Oxydation seiner Substanzen Bichromat und Essigsäure. Um durch das farbige Anion den Farbeindruck nicht

zu verfälschen, versuchten wir die Oxydation mit Bleitetraacetat, da das entstehende Acetation farblos ist.

Wir lösten Tetramethylbenzidin in Eisessig. Bei Zugabe von Bleitetraacetat, gelöst in Eisessig, färbte sich die Lösung augenblicklich gelbgrün, wurde aber danach rasch gelb. Offensichtlich ist hier ein anderes Produkt entstanden, als das von J. Piccard als rotorange beschriebene.

Wir wiederholten nun doch die Oxydationsversuche von J. Piccard. Lösen wir Tetramethylbenzidin in Eisessig und geben nun die zwei Äquivalenten entsprechende Menge Natriumbichromat in Eisessig hinzu, so wird die Lösung grün, d.h. es ist noch Monosalz vorhanden. Erst bei Zugabe eines ganz kleinen Ueberschusses an Oxydationsmittel ändert sich die Farbe nach rotorange. Das mag darin begründet sein, dass ein kleiner Teil des Oxydationsmittels zu Nebenreaktionen verbraucht wird. Nun ist im Infrarot keine Absorption mehr festzustellen. Dagegen beobachtet man eine Bande im Sichtbaren mit einem Maximum bei $434 \text{ m}\mu$. Bei etwa $600 \text{ m}\mu$ ist die Bande abgeklungen.

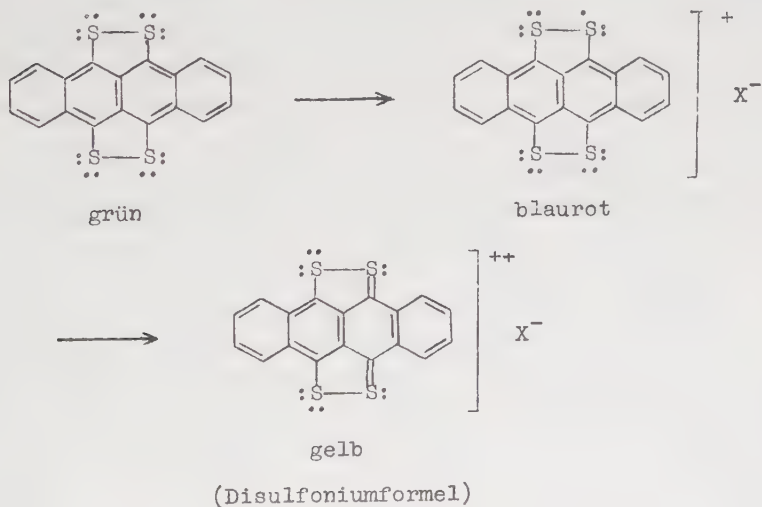
Tetraphenylbenzidin mit Bleitetraacetat oxydiert gab eine ganz schwach gelbe Lösung. Dies entsprach also auch gar nicht den Angaben von J. Piccard. Oxydiert mit Natriumbichromat wurde die Lösung grün. Die Farbe änderte sich aber sehr schnell nach rotorange, dem Farbton des Radikalsalzes. Es schien sich also das Radikalsalz zurückzubilden. Wir oxydierten daher das Tetraphenylbenzidin direkt in der Cuvette, in der die Messung vorgenommen wurde. Die blaugrüne Lösung zeigt fast über das ganze sichtbare Gebiet des Spektrums Absorption. Ein erst schwaches Maximum zeigt sich bei $440 \text{ m}\mu$, dann nimmt die Kurve ab und hat bei ca. $520 \text{ m}\mu$ einen Wendepunkt, wonach ein zweites, deutliches Maximum bei $683 \text{ m}\mu$ auftritt.

Auch das Tetraphenyl-p-phenylen-diamin oxydierten wir nun mit Natriumbichromat und Essigsäure. Gaben wir die zum Entzug zweier Elektronen entsprechende Menge Oxydationsmittel zu, so blieb die grüne Farbe des Radikalsalzes erhalten. Ein kleiner Ueberschuss an Oxydationsmittel bewirkte einen Farbumschlag nach stumpf graublau. Es dürfte also auch hier ein Teil des Oxydationsmittels für Nebenreaktionen verbraucht worden sein. Die Absorptionskurve, die sich praktisch über den ganzen sichtbaren Bereich des Spektrums erstreckt, zeigt folgenden Verlauf: sie fällt vom nahen UV ziemlich

stark ab bis 390 $m\mu$ und erreicht dann ein schwaches Maximum bei 425 $m\mu$, fällt dann wieder ab, worauf bei 588 $m\mu$ nochmals ein schwaches Maximum auftritt.

Als interessante Körperklasse von Absorptionsfarben zweiter Ordnung seien anschliessend noch die "Marschalkschen Salze" erwähnt.

²⁴⁾
Ch. Marschalk hat sowohl das Tetrathiotetracen wie das Tetraselenotetracen oxydiert und konnte daraus die Mono- und die Disalze herstellen. Er hat das Monochlorid des Tetrathiotetracens als blaurote Substanz isolieren können. Das Disulfat des Tetrathiotetracens beschreibt er als gelbes Produkt.



Nach den Beobachtungen bei den Mono- und Disalzen der Benzidin- und Tetraphenylendiaminkörper hat R. Wizinger damals postuliert, dass es sich ebenfalls um Absorptionsfarben zweiter Ordnung handeln müsse. Da Ch. Marschalk die erwähnten Verbindungen in liebenswürdiger Weise zur Verfügung stellte, versuchte N.M. Ertaman⁵⁾ davon die Absorption zu messen. Bei dem damals im Institut für Farbenchemie zur Verfügung stehenden Beckman DU war es jedoch nicht möglich, die Absorptionskurven über 1100 m μ genau zu ermitteln. Herr Prof. R. Mecke nahm deshalb im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Freiburg i.Br. an der von ihm entwickelten, mit Thermoelement arbeitenden, Ultrarotapparatur Messungen im Bereich bis zu 2000 m μ vor. Zuerst wurde die wässrige Lösung des blauroten Tetrathiotetraceniumchlorids gemessen. Es zeigte sich tatsächlich im Infrarot der aufsteigende Ast einer Absorptionsbande, die aber noch vor Erreichen des Maximums durch die HO-Bande ($\lambda_{\max}$ 1400 m μ) völlig verdeckt wurde. So entschloss man sich damals, schweres Wasser als Lösungsmittel zu nehmen, da die DO-Bande erst bei 1800 m μ ihr Maximum besitzt. Doch aus dem Filterpapier und aus der Luftfeuchtigkeit aufgenommenes H₂O störte auch bei D₂O so stark, dass die genaue Ermittlung der Kurve nicht gelang. Es ergab sich dann aber glücklicherweise, dass das Tetrathiotetraceniumchlorid in Methanol so leicht löslich ist, dass eine Schichtdicke von 2 mm genügte, und bei dieser geringen Schichtdicke liess sich der Störeffekt der HO-Bande noch kompensieren. Die ξ -Werte der Elektronenabsorptionsbande sind ganz wesentlich höher als diejenigen der Rotations- schwingungsbanden. Mit Wasser war nämlich eine Schichtdicke von 1 cm erforderlich wegen der geringen Löslichkeit des Farbsalzes. N.M. Ertaman beschreibt die Maxima im Infrarot wie folgt: "In die Augen springen zwei mächtige Maxima, das eine bei rund 1060 m μ , das andere bei rund 1260 m μ . Nach längeren Wellen sinkt die Kurve erst steil, von 1350 m μ aber langsam ab. Noch bei 1700 m μ ist beachtliche Absorption vorhanden."

Die mit dem Thermoelement aufgenommene Kurve zeigte den Schönheitsfehler, dass sie infolge einer nicht ganz unbedeutenden Messungenauigkeit ziemliche Schwankungen aufwies. Ausserdem lagen die Messpunkte recht weit auseinander. Daher versuchten wir nun von neuem mit unserem Spektrophotometer Beckman DK2 die Absorption der Marschalkschen Salze zu messen. Das Disalz ist

leider so unbeständig, dass es sich im Laufe der Zeit ins Monosalz verwandelt hatte, wie sich aus der Lösungsfarbe und dem Kurvenverlauf ergab. Das Monochlorid des Tetrathiotetracens lösten wir nun in Methanol. Die blaurote Lösung zeigte folgende Maxima: 465 m μ , 538 m μ , 575 m μ , 1070 m μ und 1255 m μ . Wir können die Messungen von Prof. Mecke im wesentlichen also bestätigen. Unsere Kurve ist aber schön regelmässig und exakter. Die Wiederholung der Messung war nötig, um wirklich sicher zu gehen.

Um die Messung noch weiter im IR fortführen zu können, versuchten wir, KBr-Pillen zu prägen, damit jede Möglichkeit einer Absorptionsbande des Lösungsmittels ausgeschlossen würde. Die zwei Maxima im IR treten auch hier deutlich zutage, wobei die Banden etwas breiter sind und das zweite Maximum bathochrom von 1255 m μ nach 1330 m μ verschoben ist.

Beim Radikalsalz des Tetraphenylbenzidins begegneten wir einem gelborange zweiter Ordnung; nun haben wir erstmals ein Blaurot zweiter Ordnung einwandfrei nachgewiesen. Der blaurote Farbton wird hervorgerufen durch die Banden im sichtbaren Gebiet, ($\lambda_{\text{max.}}$ 465, 538, 575 m μ). Das grüne Tetrathiotetracen zeigt in Chlorbenzol ein Hauptmaximum bei 700 m μ . Bei Tetrathiotetracenumchlorid ist das Hauptmaximum nach 1255 m μ ins Infrarot hinausgewandert, d.h. um 525 m μ bathochrom verschoben. Die Vermutung, dass bei Tetrathiotetracen wie in der Paraphenylendiamin- und Benzidinreihe die Radikalbildung von einem sehr starken bathochromen Effekt begleitet sein müsse, hat also ihre Bestätigung gefunden.

Wie bereits oben erwähnt, hatte Ch. Marschalk durch saure Oxydation von Tetraselenotetracen ein blaues Monosalz erhalten. Da wir vermuteten, es könne sich hier sogar um ein Blau zweiter Ordnung handeln, zogen wir nun dieses Farbsalz in unsere Untersuchung ein. N.M. Ertaman hatte seinerzeit beabsichtigt, die Absorptionskurve aufzunehmen, doch gelang dieses nicht, weil das Salz ausserordentlich schwer löslich ist. Wir beabsichtigten nun, das Spektrum des in eine Kaliumbromidpille eingebetteten Festkörpers auszumessen. Nach der Methode von Marschalk versuchten wir, das Monochlorid des Tetraselenotetracens herzustellen.

Wir rieben das Tetraselenotetracen mit Ameisensäure an und fügten

langsam Wasserstoffsuperoxyd hinzu. Unter dem Mikroskop konnten wir beobachten, wie die Kristalle verschwanden. Dabei bildete sich eine blaue Lösung des Monoformiats. Bei Ueberschuss an Wasserstoffsuperoxyd oder auch nur, wenn man die Lösung längere Zeit an der Luft stehen lässt, erfolgt ein Farbumschlag nach orange. Tritt dieser Farbumschlag ein, so kann man durch Zugabe einer kleinen Menge an Tetraselenotetracen das Monoformiat zurückbilden. Wir verdünnten die blaue Lösung mit viel Wasser und fällten mit Natriumchlorid das Chlorid des Tetraselenotetracens.

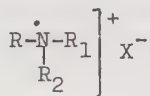
Durch Lösen in sehr viel Wasser bei $60-65^{\circ}\text{C}$ und erneuter Zugabe von NaCl konnte das Salz noch gereinigt werden. Ueberschüssiges NaCl wurde mit viel Eiswasser ausgewaschen. Das Tetraselenotetraceniumchlorid trockneten wir über Schwefelsäure im Vakuum.

Die KBr-Pillen des Radikalsalzes sind schwach bläulich. Die Absorptionskurve lässt wohl erkennen, dass im Infrarot Absorption stattfindet, die Kurve ist aber so wenig differenziert, dass eine nähere Interpretation nicht möglich ist.

Im Sichtbaren ist ein wenig ausgeprägtes Maximum bei $646\text{ m}\mu$ zu beobachten, dann sinkt die Kurve ganz langsam ab. Erst bei etwa 2μ ist die Kurve ganz abgeklungen. Es ist denkbar, dass mit einem extrem fein verteilten Präparat eine schärfere Kurve erhältlich wäre, doch mussten wir die Versuche abbrechen, da kein Tetraselenotetracen mehr zur Verfügung stand. Eine erneute Synthese, die recht langwierig ist, verbot sich leider aus zeitlichen Gründen. Wenn auch unsere Kurve uns keineswegs zufriedenstellt, ist doch wenigstens bewiesen, dass ausser der den Blauton verursachenden Absorption im Sichtbaren Infrarotabsorption vorhanden ist. Man darf also von einem Blau zweiter Ordnung sprechen.

IV. KONSTITUTION UND FARBE BEI RADIKALSALZEN

Wir wollen nun versuchen, ob sich an Hand des bereits bekannten und des von uns neugeschaffenen Materials Regeln über die Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe ableiten lassen. Die von uns untersuchten Farbsalze aus Paraphenylendiaminderivaten, Benzidinderivaten und Triphenylaminen gehören dem Typus der Ameniumsalze an:



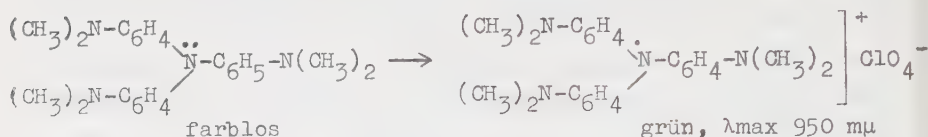
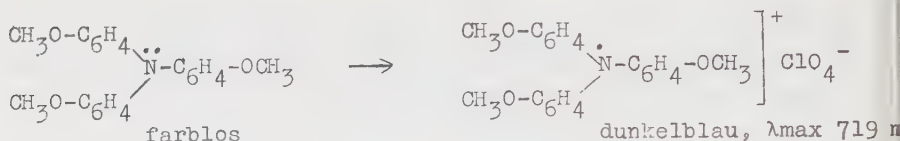
Hierbei bedeutet R im Falle der Paraphenylendiaminderivate ein Benzolkern mit paraständiger Aminogruppe, im Falle der Benzidinderivate ist R ein Diphenylrest mit einer Aminogruppe in 4-Stellung, bei den Triphenylaminderivaten sind sowohl R als auch R₁ und R₂ Phenylgruppen mit oder ohne Auxochrome.

E. Weitz²⁵⁾ hat für derartige Farbsalze, wie bereits erwähnt, die Bezeichnung Aminiumsalze vorgeschlagen, während W. Dilthey den Namen Ameniumsalze vorzog, um in Anlehnung an die Bezeichnung Aethylen auf den koordinativ ungesättigten Charakter des Stickstoffs hinzuweisen. Eine internationale Konvention über die Nomenklatur auf diesem Gebiet ist noch nicht vereinbart worden. Wir benutzten vorläufig den Ausdruck Amenium. Die von uns bearbeiteten Radikalsalze enthalten also alle mindestens einen Benzolring.

In der Einleitung wurden bereits die wichtigsten denkbaren Extremformeln diskutiert. Es wurde gezeigt, dass der Radikalzustand sich auf die N-Atome unter gleichzeitiger Entwicklung von "Carbimoniumzuständen" auf die in den N-Atomen ortho-ständigen Benzolkohlenstoffatome verteilen kann, was eine Resonanzstabilisierung des Radikalzustandes zur Folge hat. Bei den Salzen aus Triphenylamin mit ihren drei Benzolringen ist naturgemäß die Resonanzstabilisierung besonders stark. Wenn wir im Folgenden, wie bereits angedeutet, meistens die Ameniumformel benutzen, so geschieht dies nur im Sinne einer Vereinfachung der Darstellung und aus Gründen einer einfacheren Systematik. Die Möglichkeit der Annäherung an die anderen Extremformeln ist stillschweigend mit

eingeschlossen.

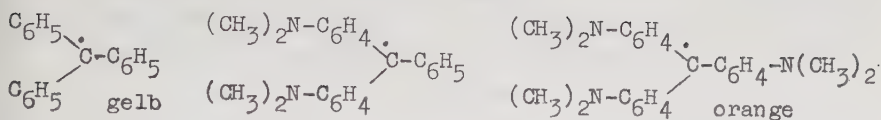
Zunächst sei festgestellt, dass der Ameniumstickstoff, d.h. das Stickstoffatom mit drei einfach gebundenen Liganden, den Charakter eines starken Chromophors besitzt. Dies ergibt sich schon bei der Gegenüberstellung von Triphenylamin, Trianisylamin und Triis-(p-dimethylamino-phenyl)-amin mit den entsprechenden Radikalsalzen.



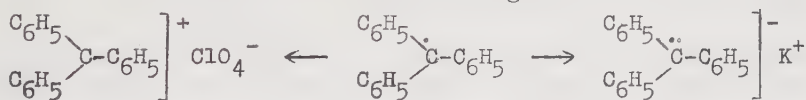
Das Radikalsalz aus Triphenylamin lässt sich zwar beobachten, ist aber wegen seiner Unbeständigkeit noch nicht in reinem Zustand gefasst worden. E. Weitz²⁵⁾ hat das Radikalsalz aus Tritolylamin in Form des Perchlorsalts fassen können. Es ist ebenfalls blau. Die Methylgruppen, welche schwache Auxochrome sind, haben also stabilisierend gewirkt. Leider ist die Absorption nicht ausgemessen worden. Der Vergleich des Trianisylameniumperchlorats mit dem Triis-dimethylamino-triphenylamenium-perchlorat zeigt einprägsam die starke bathochrome Wirkung der Auxochrome; dies bedeutet aber nichts anderes, als dass der Ameniumstickstoff ein starker Chromophor ist, d.h. elektronensaugende Wirkung besitzt. In den freien Triphenylaminen selbst ist das zentrale Stickstoffatom mit seinem unbesetzten Elektronenpaar ein Auxochrom. Die Einführung weiterer Auxochrome (CH_3O - und $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -) vermag daher die Absorption nicht bis ins sichtbare Gebiet zu verschieben.

Recht interessant ist der Vergleich mit den Radikalen der Triphenylmethylreihe. Triphenylmethyl selbst ist gelb, die Radikale des Malachitgrüns und des Kristallvioletts mit zwei bzw. drei

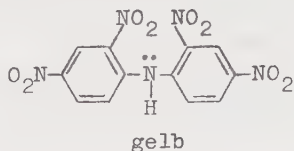
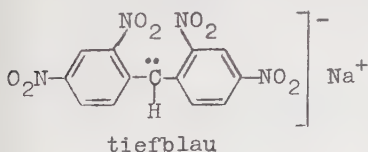
Dimethylaminogruppen sind nur orange.



Die bathochrome Wirkung der Dimethylaminogruppen ist nur gering. Entsprechend der Stellung des Kohlenstoffs in der Mitte des Periodensystems hat das radikalartige C-Atom des Triphenylmethyls amphoteren Charakter. Es kann ebenso leicht durch Abgabe eines Elektrons in den Carbenium-Chromophor wie durch Aufnahme eines Elektrons in das Carbeniat-Auxochrom übergehen:

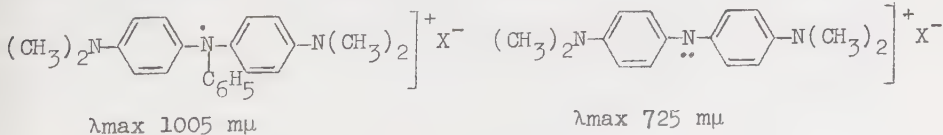


Beim Stickstoff, dessen Kern eine positive Ladung mehr trägt als der Kohlenstoff, ist die Elektronenaffinität stärker als beim Kohlenstoff. Der Aminstickstoff ist ein wesentlich schwächeres Auxochrom als der Carbeniatkohlenstoff. Es sei nur darauf hingewiesen, dass Tetranitrodiphenylamin nur gelb ist, während Tetranitrodiphenylmethannatrium tiefblau ist:



Der radikalartige Kohlenstoff ist amphoter, der Ameniumstickstoff aber ist durch die verstärkte elektronenbindende Wirkung des Stickstoffkerns elektronenbindend und damit ein Chromophor.

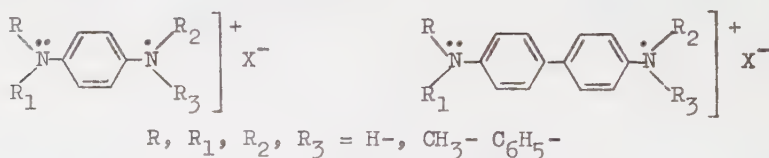
Bemerkenswert ist ferner die Tatsache, dass das Radikalsalz aus 4,4'-Tetramethyldiamino-triphenylamin bei erheblich längeren Wellen absorbiert als das analoge Farbsalz mit dem Azeniumchromophor, das bekannte Bindschedler'sche Grün.



Es wäre reizvoll, diese Gedankengänge weiter zu verfolgen. Leider reicht aber das heute bekannte Tatsachenmaterial zu einer systematischen Bearbeitung nicht aus. Es kann aber keinem Zweifel unterliegen, dass der Ameniumstickstoff ein optisch sehr stark wirksamer Chromophor ist. Ueber seine chemische Wirkung sind nur wenig zuverlässige Tatsachen bekannt. Einige neuere Untersuchungen über den Mechanismus der Bildung von Indaminen und Indophenolen aus Aminodimethylanilin und ähnlichen, durch oxydative Kupplung, sprechen dafür, dass der Ameniumstickstoff stark elektrophil ist. Auf diesen Punkt soll hier jedoch nicht eingegangen werden, da das Material noch zu lückenhaft ist.

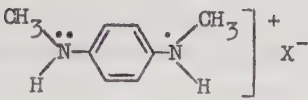
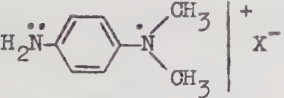
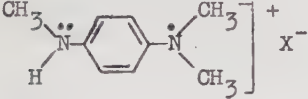
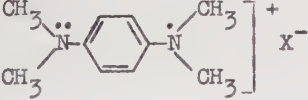
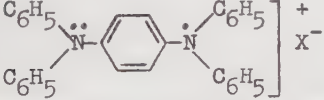
Betrachten wir nun die Radikalsalze der Paraphenylendiamin- und der Benzidinreihe. Unter Zugrundelegung der Ameniumextremformel - wie schon nachdrücklich betont im Sinne einer Vereinfachung - können wir sagen, dass diese Farbsalze als Chromophor eine Ameniumgruppe und als Auxochrom eine Aminogruppe enthalten, welche letztere durch Aryl- oder Alkylgruppen substituiert sein kann.

Als konjugiertes System, über welches sich der Ausgleich der Elektronendichte vollziehen kann, fungieren eine Phenyl- bzw. Biphenylgruppe.



Unsere Radikalsalze gehören somit, auch wenn sie symmetrischen Bau aufweisen ($\text{R} = \text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3$), zu den Farbstoffen mit einem Chromophor und nur einem Auxochrom. Dies muss scharf betont werden. Zwei Fragen stellen sich nun: Welches ist der Einfluss der Substituenten am Stickstoff auf die Farbe und wie gross ist die bathochrome Wirkung des zweiten Benzolrings beim Uebergang von der Paraphenylendiamin- zur Benzidinreihe?

Ueber die Verhältnisse in der Paraphenylendiaminreihe orientiert folgende kleine Zusammenstellung:

		Lösungsfarbe	Langwelliges Maximum in mμ
a)		blaurot	545
b)		blaurot	555
c)		violett	578
d)		blau	624
e)		grün	830

Bedauernswerterweise ist die Absorption des unbeständigen Radikalsalzes aus Paraphenylendiamin selbst nicht bekannt. Verbindung b) ist das bekannte Wurster'sche Rot. Für dieses wie auch für das isomere Farbsalz a) hat L. Michaelis²⁶⁾ durch magnetochemische Messungen den Radikalcharakter nachweisen können. d) ist das bekannte Wurster'sche Blau. Das Maximum der Trimethylverbindung c) entnehmen wir einem Referat von S. Hünig auf dem Farbstoffsymposium auf Schloss Elmau im Herbst 1964. Dieses Referat wurde den Teilnehmern übergeben, ist aber noch nicht veröffentlicht worden. Das Maximum des Wurster'schen Blaus d) ist von H. Kuhn²⁷⁾ mit 624 mμ angegeben. In früheren Arbeiten waren etwas kürzere Wellenlängen angeführt. Ueberblicken wir diese Reihe der Radikalsalze aus methylierten Paraphenylendiaminen, so stellen wir fest, dass der bathochrome Effekt der Alkylierung ausserordentlich gross ist. Es genügen bereits zwei Methylgruppen, um Farbvertiefungen in der Grössenordnung von 70-80 mμ hervorzurufen. Dem gegenüber erscheint die Wirkung der Alkylierung in der Reihe der Triarylcabeniumsalze schwach. Gehen wir vom Parafuchsin, λ_{max} 544 mμ, zum Kristallviolett über, λ_{max} 591 mμ, so sehen wir, dass hier die Einführung von sechs Methylgruppen einen bathochromen Effekt von noch nicht 50 mμ zur Folge hat. Auffallend stark ist auch die Wirkung des

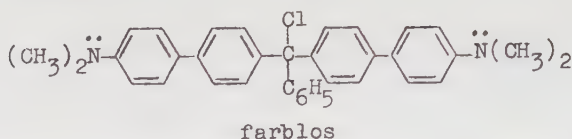
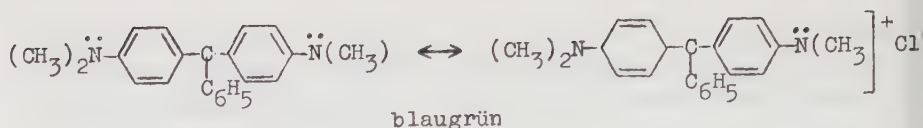
Ersatzes der vier Methylgruppen durch Phenylengruppen in dem von uns untersuchten Radikalsalz aus Tetraphenyl-paraphenylendiamin. Das Maximum wird um über 200 m μ nach längeren Wellen verschoben.

In der Benzidinreihe stehen bisher erst zwei quantitative Angaben zur Verfügung, nämlich die von uns ausgemessenen Maxima der Radikalsalze aus Tetramethyl- und Tetraphenylbenzidin:

	Lösungsfarbe	Langwelliges Maximum in m μ
$\left[(\text{CH}_3)_2\ddot{\text{N}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\dot{\text{N}}(\text{CH}_3)_2 \right]^+ \text{X}^-$	gelbgrün	1015
$\left[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\dot{\text{N}}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \right]^+ \text{X}^-$	rotorange	1240

Beim Radikalsalz aus Tetramethylbenzidin steigt die langwellige Bande noch im roten Teil des Spektrums an. Sie würde für sich allein einen blaugrünen Farbton hervorrufen. Da aber ausserdem im kurzwelligen Teil des Spektrums eine steile Bande bei 475 m μ vorhanden ist, erscheint die subjektive Farbe nach Gelbgrün verschoben. Der Festkörper ist tiefgrün ohne Blaustich. Hier haben wir es noch mit einem Uebergang zu den Farben zweiter Ordnung zu tun. Eine wirkliche Absorptionsfarbe zweiter Ordnung weist das Salz aus Tetraphenylbenzidin auf. Die langwellige Bande ist vollständig ins Infrarot abgeglitten. Im kurzwelligen Teil befindet sich ebenfalls eine steile Absorptionsbande mit nahezu dem gleichen Maximum (470 m μ) wie beim Farbsalz des Tetramethylbenzidins, die sich aber nach längeren Wellen erstreckt. Diese Bande ruft das Rotorange zweiter Ordnung hervor. Wie bereits früher dargelegt wurde, hat Piccard die subjektiven Farbtöne der "merochinoiden" Farbsalze aus Benzidin, dessen Alkyl- und Phenylderivaten und sogar aus Benzidinderivaten mit Biphenylgruppen angegeben. Vorausgesetzt, dass die letztgenannten Verbindungen wirklich Radikalsalze sind- und es besteht vorläufig kein Grund, daran zu zweifeln,- würde es sich hier um ein Rot bzw. Violetrot zweiter Ordnung handeln. Leider erwies sich das Farbsalz aus Tetrabiphenylbenzidin als recht zersetzlich, so dass wir von einer näheren Untersuchung Abstand nahmen.

Abgesehen von der Tatsache, dass wir nun endlich eine richtige Absorptionsfarbe zweiter Ordnung nachgewiesen haben, erlauben unsere beiden Farbsalze noch zwei interessante Feststellungen: Der Ersatz der vier Methylgruppen durch vier Phenylgruppen hat rund den gleichen bathochromen Effekt zur Folge wie in der Paraphenylendiaminreihe, nämlich einen solchen von 210 m μ . Theoretisch besonders interessant ist die Tatsache, dass die Einschlebung eines zweiten Benzolringes eine geradezu ungeheure Farbvertiefung zur Folge hat. Das Wurster'sche Blau hat sein Maximum bei 624 m μ , das Salz aus Tetramethylbenzidin bei 1015 m μ . Beim Salz des Paraphenylendiamins liegt das Maximum bei 830 m μ , bei demjenigen aus Tetraphenylbenzidin bei 1240 m μ . Die bathochromen Effekte sind somit rund 390 und 410 m μ . Dies sind bathochrome Effekte, wie sie die Einführung eines Benzolringes in anderen Farbstoffklassen nicht hervorrufen. Soweit wir das Tatsachenmaterial überblicken können, reicht die farbvertiefende Wirkung eines Benzolringes höchstens bis 200 m μ . Diese Feststellung ist umso bedeutungsvoller, als sie uns zeigt, dass der Einfluss des Auxochroms durch beide Benzolringe hindurch wirkt. In der Reihe der Triphenylmethanfarbstoffe zeigt sich nämlich, dass zwei hintereinander geschaltete Benzolringe der Resonanzmöglichkeit einen sehr starken Widerstand entgegensetzen. Triphenylchlormethan ist nicht ionisiert und daher farblos. Die Anbringung von zwei Dimethylaminogruppen führt zum Malachitgrün, in welchem das Chlor vom zentralen C-Atom abionisiert, weil die Dimethylaminogruppen ihre unbesetzten Elektronenpaare bis zu einem gewissen Grad anteilig werden lassen, wobei sich die Bindungsverhältnisse in den Benzolringen einem chinon-ähnlichen Zustand einigermaßen nähern. Fügen wir aber zwei weitere Benzolringe ein, so wirken die beiden Dimethylaminogruppen nicht mehr hinreichend durch die Biphenylsysteme hindurch, um das Abionisieren des Chlors zu ermöglichen. Das Biphenylanaloge des Malachitgrüns ist bei gewöhnlicher Temperatur nicht ionisiert und farblos. Erst bei höherer Temperatur, also bei Zufuhr von Wärmeenergie, tritt Ionisation und Farbe auf, wird also erst die Entaromatisierung der hintereinander geschalteten Benzolringe erzwungen. Beim Malachitgrün hatten wir es wie bei den anderen Farbsalzen der Carbenium- und Azeniumreihe mit einer Elektronenpaarmesomerie zu tun, bei unsern Radikalsalzen aber mit einer



Einelektronenmesomerie. Es wäre zu wünschen, dass diese Feststellungen die Anregung geben zu einer systematischen Untersuchung des Unterschiedes zwischen der Elektronenpaarmesomerie und der Einelektronenmesomerie.

Wie schon oben dargelegt wurde, haben wir Triphenylaminderivate mit einem, zwei oder drei Auxochromen dargestellt, um zu prüfen, ob in der Reihe der Triphenylameniums Salze die gleichen Phänomene zu beobachten sind wie in der Reihe der Triphenylcarbeniumsalze. Hier bestehen bekanntlich die folgenden Beziehungen:

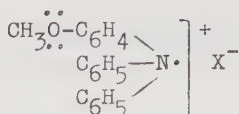
A	B	C
$ \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{C} \right]^+ \text{X}^- $	$ \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{C} \right]^+ \text{X}^- $	$ \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{C} \right]^+ \text{X}^- $
orangegelb, 475	rotorange, 501	orange, 486
$ \left[\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{C} \right]^+ \text{X}^- $	$ \left[\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{C} \right]^+ \text{X}^- $	$ \left[\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{C} \right]^+ \text{X}^- $
orange, 485	violett, 578	blaurot, 544
$ \left[\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{C} \right]^+ \text{X}^- $	$ \left[\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4 \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{C} \right]^+ \text{X}^- $	$ \left[\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4 \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4 \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{C} \right]^+ \text{X}^- $
orangerot, 490	blaugrün, 620	violett, 591

Die Zahlen bedeuten die Absorptionsmaxima in mμ. Einzelne Werte werden vielleicht noch einer gewissen Korrektur bedürfen, da zwischen den Angaben der einzelnen Autoren mässige Unterschiede bestehen. Die Grössenordnung darf aber als gesichert gelten. Der auxochromfreie Grundkörper des Triphenylcarbeniumsalzes hat zwei Maxima bei 405 und 432 mμ. Beim Uebergang von den Farbsalzen mit einem Auxochrom zu denjenigen mit zwei Auxochromen tritt ein bathochromer Effekt auf, dessen Grösse mit der

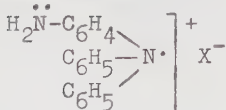
Stärke der Auxochrome zunimmt. Das dritte Auxochrom bringt hingegen einen hypsochromen Effekt. Die Farbvertiefung durch das zweite Auxochrom ist ohne weiteres verständlich; sie beruht auf der Verlängerung des Resonanzsystems. Der Farbrückgang durch das dritte Auxochrom, das "Problem des dritten Auxochroms" ist früher viel diskutiert worden. R. Wizinger konnte zeigen ²⁸⁾, dass es sich um einen Sonderfall der Inversion der Auxochrome handelt. Das dritte Auxochrom bringt hier keine Verlängerung des Resonanzsystems mit sich. Da es aber den Elektronenmangel am zentralen C-Atom etwas abschwächt, setzt es dessen chromophore Wirksamkeit etwas herunter und erzeugt damit einen hypsochromen Effekt. Da in diesen Farbsalzen die Möglichkeit zu einem Resonanzsystem von Auxochrom zu Auxochrom dreimal gegeben ist, ist die Wahrscheinlichkeit des Eintretens der Lichtabsorption grösser geworden. So erklärt es sich, dass die langwellige Bande der Farbstoffe mit drei Auxochromen höhere ϵ -Werte aufweist als diejenige der Farbsalze mit zwei Auxochromen. Wir haben uns hier darauf beschränkt, die Farbsalze mit $\text{CH}_3\text{O}-$, $\text{H}_2\text{N}-$ und $(\text{CH}_3)_2\text{N}-$ aufzuführen, weil uns die entsprechenden Triphenylaminderivate zur Verfügung stehen. Die gleichen Farbgelbungen gelten aber auch für die andern Auxochrome wie $\text{HO}-$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{HN}-$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}-$ und $\text{CH}_3\text{S}-$.

Die Radikalsalze der Paraphenylendiaminreihe enthalten, wie oben gezeigt wurde, einen Chromophor und ein Auxochrom. Sie entsprechen also den Farbsalzen der Gruppe A. Wir erweitern diese Reihe nun durch das Methoxy-, Amino- und Dimethylamino-triphenylamin. Falls im Prinzip bei den gleichen Radikalsalzen der Triphenylaminreihe die gleichen Beziehungen gelten wie in der Triphenylcarbeniumreihe, muss die Anbringung eines zweiten Auxochroms einen starken bathochromen Effekt mit sich bringen, die Einführung eines dritten Auxochroms aber einen gewissen hypsochromen Effekt. Mit Sicherheit konnte beim gegenwärtigen Stand der Erkenntnis dies nicht vorausgesagt werden. In der folgenden Tabelle sind die langwelligen Maxima zusammengestellt:

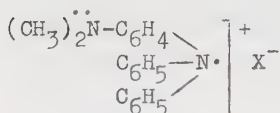
A



blau, 696

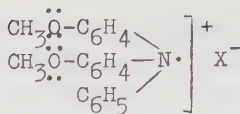


grün, 610

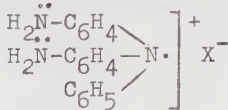


blau, 681

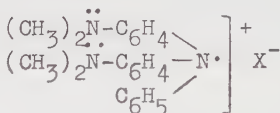
B



tiefblau, 741

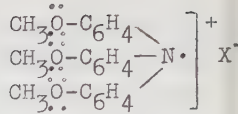


blau, 910

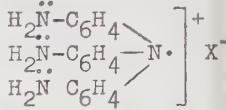


grün, 1005

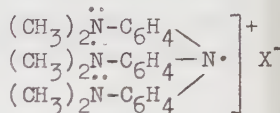
C



tiefblau, 719



grün, 792



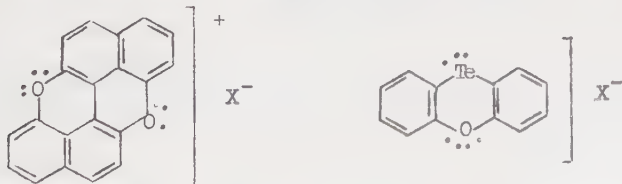
grün, 950

Die subjektiven Farben, die sich zwischen blau und grün bewegen, zeigen wieder einmal, wie vorsichtig man sein muss bei Rückschlüssen vom Farbton auf die Lage des Absorptionsmaximums. Ein blauer Farbstoff kann ein längerwelliges Maximum besitzen als ein grüner, wenn seine Absorptionsbande so breit ist, dass im wesentlichen nur blaues Licht durchgelassen wird. Das Maximum 696 m μ für das Farbsalz des Monomethoxy-triphenylamin und dasjenige von 610 m μ für das Farbsalz von Amino-triphenylamin erscheinen fragwürdig. Es ist nicht einzusehen, wie so ein Farbsalz mit einer Methoxygruppe bei längeren Wellen absorbieren soll als dasjenige mit einer Amino- oder einer Dimethylamino-gruppe. Nun sind die beiden erstgenannten Salze der Reihe A ausserordentlich unbeständig, sodass wir es für durchaus möglich halten, dass die beiden Maxima Umwandlungsprodukten zuzuschreiben sind. Nach den Erfahrungen in der Paraphenylendiaminreihe darf aber der Schluss gezogen werden, dass die Radikalsalze mit einem Auxochrom sicherlich bei kürzeren Wellen absorbieren als jene mit zwei Auxochromen. Das zweite Auxochrom bringt fraglos, wie in der Triphenylcarbeniumreihe, einen starken bathochromen Effekt hervor. Die Werte 910 m μ und 1005 m μ bei den Farbsalzen aus Diamino- und Tetramethyldiamino-triphenylamin überragen den Wert 830 des Farbsalzes aus Tetraphenyl-paraphenylendiamin doch immerhin recht beachtlich. In der Reihe B fällt auf, wie stark sich das Maximum nach längeren Wellen verschiebt beim Uebergang vom Methoxy- zum Amino-, zum Dimethylaminokörper, nämlich um rund

170 und 95 m μ . In der Triphenylcarbeniumreihe sind die entsprechenden Werte 77 und rund 42 m μ . Wiederum drängt sich die starke Wirkung bei den Radikalen auf. Reihe C zeigt gegenüber Reihe B hypsochrome Verschiebung der Maxima. Das Phänomen des dritten Auxochroms tritt also auch hier deutlich in Erscheinung. Diese Feststellung darf wohl als theoretisch wichtig hervorgehoben werden.

Abschliessend sei noch kurz über einige weitere Versuche berichtet, die wir unternahmen, um die Absorptionsverhältnisse bei Radikalsalzen anderer Typen zu erfassen. Darüber, dass das Tetrathiotetraceniumchlorid von Ch. Marschalk ein Blaurot zweiter Ordnung ist, wurde weiter oben schon gesprochen. Hier sei nur nochmals darauf hingewiesen, dass beim Uebergang vom Tetrathiotetracen mit $\lambda_{\max}$ 700 m μ zum Tetrathiotetraceniumchlorid mit 1255 m μ der, für die Radikalsalze typische, ausserordentlich grosse bathochrome Effekt ebenfalls zu beobachten ist. Ergänzend sei bemerkt, dass beim Tetrathiotetraceniumchlorid der Radikalcharakter durch Feststellung des Paramagnetismus zweifelsfrei nachgewiesen ist.

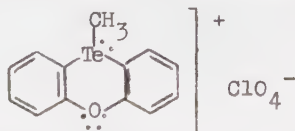
In ihrer Dissertation (Bonn 1929) hatte Auguste Grüne es, wenn auch nicht sicher bewiesen, so doch wahrscheinlich gemacht, dass das violettschwarze Produkt, welches sich bei der Einwirkung der üblichen Oxydationsmittel auf Binaphtylendioxyd und das violette Produkt, welches sich mit den gleichen Reagenzien aus Phenoxtelurin bildet, im Sonne folgender Formelbilder anzusehen ist.



Wir haben das Perchlorat aus Binaphtylendioxyd dargestellt. Es ist jedoch so schwer löslich, dass ein Lösungsspektrum nicht aufgenommen werden konnte. Auch die Messungen in der KBr-Pille ergaben kein einwandfreies Resultat.

Das an sich hellgelbe Phenoxtellurin gibt in konz. Schwefelsäure zunächst eine violette Lösung, die aber rasch nach rot umschlägt. Giesst man die rote Lösung in Wasser, so fällt ein farbloser Niederschlag aus. Versucht man aber vorsichtig, mit nicht zu viel Wasser, so bleibt die rote Farbe erhalten und bei Zugabe von wenig Zinkstaub erscheint das Violett wieder, um bei weiterer Reduktion zu verschwinden. Dieser Farbwechsel würde ins Bild passen zum Uebergang vom Monosalz (violett) zum Disalz (rot) bzw. umgekehrt. Noch während des Ausmessens des Spektrums veränderte sich die violette Lösung so rasch, dass kein klares Bild erhalten wurde. Ueber diese Versuche wird im experimentellen Teil nicht berichtet, da sie einstweilen nur den Charakter einer Vororientierung besitzen.

Tellurin gibt mit Dimethylsulfat ähnlich den tertiären Sulfoniumsalzen Telluroniumsalz. Da sich das violette Produkt schon mit Schwefelsäure allein bildet, erschien es denkbar, dass die violette Farbe auf eine Protonierung zurückzuführen sei. Wenn dies der Fall wäre, müsste ein ähnlicher Farbeffekt bei der Addition von Dimethylsulfat ebenfalls auftreten. Wir haben nun Phenoxtellurin mit Dimethylsulfat behandelt und tatsächlich ein salzartiges Additionsprodukt erhalten, das sich in das entsprechende Perchlorat überführen lässt. Das Analysenergebnis spricht für die Konstitution eines Telluroniumsalzes der Formel



Dieses Telluroniumsalz ist farblos. Damit ist ausgeschlossen, dass die violette Färbung auf Protonierung zurückzuführen ist.

Aus zeitlichen Gründen mussten wir die Untersuchung an dieser Stelle abbrechen. Es wäre zu wünschen, dass dieses doch sehr reizvolle Gebiet (trotz seiner grossen experimentellen Schwierigkeiten) von anderer Seite bald weiter bearbeitet würde.

Z U S A M M E N F A S S U N G

1. Aus Tetraphenylparaphenylendiamin, Tetramethyl- und Tetraphenylbenzidin sowie aus den mit einer, zwei oder drei Methoxy-, Amino- und Dimethylaminogruppen in p-Stellung substituierten Triphenylaminen werden Radikalsalze dargestellt und deren Absorptionsspektren gemessen. In die Untersuchung einbezogen werden ausserdem die Radikalsalze aus Tetrathiotetracen und Tetraselenotetracen.
2. Beim orangefarbenen Radikalsalz aus Tetraphenylbenzidin und dem blauroten Radikalsalz aus Tetrathiotetracen handelt es sich einwandfrei um Absorptionsfarben zweiter Ordnung im Sinne von J. Piccard.
3. Bei den Radikalsalzen aus der Paraphenylendiamin- und der Benzidinreihe wirkt Alkylierung und Arylierung am Stickstoff ganz wesentlich stärker farbvertiefend als bei Farbsalzen mit Elektronenpaarmesomerie, wie z.B. Carbeniumsalzen.
4. Durch Vergleich der Radikalsalze der Paraphenylendiaminreihe mit denen der Benzidinreihe ergibt sich, dass die Einschaltung des zweiten Benzolringes einen bathochromen Effekt von rund 400 hervorruft, ein Wert, der ganz wesentlich höher ist als bei Farbstoffen mit Elektronenpaarmesomerie.
5. Die Gegenüberstellung der Radikalsalze aus Triphenylaminen mit einem, zwei oder drei Auxochromen zeigt, dass das zweite Auxochrom sehr starke bathochrome Effekte zur Folge hat, die wesentlich grösser sind als bei den analogen Triphenylmethanfarbstoffen. Das dritte Auxochrom hat hypsochrome Wirkung. Diese typische, von der Triphenylmethanreihe her gut bekannte Erscheinung tritt also auch bei den Triphenylammoniumsalzen auf.
6. Im Zusammenhang mit Vorversuchen mit Phenoxtellurin wird ein neuartiges, farbloses tertiäres Phenoxtelluroniumsalz gefasst.

Literaturverzeichnis

- 1) C. Wurster u. R. Sendtner, Ber. deutsch. chem. Ges. 12, 1803 (1879)
R. Willstätter u. J. Piccard, Ber. deutsch. chem. Ges. 41, 1458 (1908)
J. Piccard, Liebigs Ann. Chem. 381, 351 (1911)
- 2) J. Piccard, Ber. deutsch. chem. Ges. 46, 1843 (1913)
- 3) M. Gomberg, Ber. deutsch. chem. Ges. 32, 3150 (1900)
- 4) L. Michaelis, M. P. Schubert u. S. Granick, J. Amer. chem. Soc. 61, 1981 (1939)
- 5) N. M. Ertaman, Diss. Basel 1952
- 6) C. Haussermann u. B. Bauer, Ber. deutsch. chem. Ges. 32, 1918 (1899)
- 7) J. Goldberg u. M. Nimerovsky, Ber. deutsch. chem. Ges. 40, 2452 (1907)
- 8) F. Ullmann u. P. Dieterle, Ber. deutsch. chem. Ges. 37, 29 (1904)
- 9) H. Wieland, Ber. deutsch. chem. Ges. 46, 3301 (1913)
- 10) St. Gamberjan, Ber. deutsch. chem. Ges. 41, 3510 (1908)
- 11) R. Herz, Ber. deutsch. chem. Ges. 23, 2538 (1890)
- 12) C. Heydrich, Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 2157 (1885)
- 13) H. Wieland u. E. Wecker, Ber. deutsch. chem. Ges. 43, 706 (1910)
- 14) Br. Pawlewski, Ber. deutsch. chem. Ges. 35, 111 (1902)
- 15) H. Wieland, Ber. deutsch. chem. Ges. 41, 3493 (1908)
- 16) R. Reverdin, Ber. deutsch. chem. Ges. 29, 1000 (1896)
- 17) H. Wieland u. E. Wecker, Ber. deutsch. chem. Ges. 43, 705 (1910)
- 18) O. Neunhoffer u. P. Heitmann, Ber. deutsch. chem. Ges. 94, 2511 (1961)
- 19) W. Madelung, E. Reiss u. E. Herz, Liebigs Ann. Chem. 454, 5 (1927)
- 20) O. Neunhoffer, Ber. deutsch. chem. Ges. 92, 249 (1959)
- 21) O. Neunhoffer u. P. Heitmann, Ber. deutsch. chem. Ges. 92, 245 (1959)
- 22) M. Gomberg, J. Amer. chem. Soc. 45, 400 (1923)
- 23) O. Neunhoffer u. P. Heitmann, Ber. deutsch. chem. Ges. 92, 245 (1959)
- 24) Ch. Marschalk, Bull. Soc. chim. France 800 (1952)
- 25) E. Weitz, Ber. deutsch. chem. Ges. 60, 1203 (1927)
- 26) L. Michaelis, J. Amer. chem. Soc. 61, 1988 (1939)
- 27) H. Kuhn, Chimia 4, 217 (1950)
- 28) R. Wizinger, Chimia 15, 89 (1961)

E X P E R I M E N T E L L E R T E I L

T E T R A P H E N Y L B E N Z I D I N I U M - P E R C H L O R A T

1. TRIPHENYLAMIN

Lit. Org.Syn.1, 544

176 g Diphenylamin, 204 g Jodbenzol, 138 g wasserfreies Kaliumcarbonat und 5 g Kupferstaub werden in 1 l Nitrobenzol in einen Dreihalskolben gegeben, der mit schnell laufendem Rührer und Tropftrichter versehen ist. Der Kolben wird mit einem Rohr versehen, das zunächst 10 cm senkrecht ansteigt und dann nach abwärts umbiegt. Es soll zugleich als Luftkühler und als Destillationsaufsatz dienen. Nun wird derart erhitzt, dass das Nitrobenzol ca. 7 cm im Luftkühler hochsteigt. Das in der Reaktion gebildete Wasser geht mit kleinen Mengen Nitrobenzol und Jodbenzol über. Dieses Destillat befreit man jedesmal von Wasser und führt es in das Reaktionsgemisch zurück. Es wird so lange erhitzt, bis kein Wasser mehr abdestilliert, was ca. 24 Stunden beansprucht. Man lässt nun die Mischung erkalten, bringt sie in einen 5 l Kolben und bläst die flüchtigen Teile mit Wasserdampf ab. Diese Destillation setzt man so lange fort, bis auf einen Liter Destillat weniger als 5 ml wasserunlösliche Substanz übergeht. Dann wird der Kolbeninhalt abgekühlt, wobei sich das rohe Amin abscheidet. Dieses wird nun abgenutscht und gut mit Wasser ausgewaschen. Der Rückstand wird in ca. 2 l Benzol gelöst und von unlöslichen Anteilen, die noch gut mit Benzol ausgewaschen werden, getrennt. Die vereinigten benzolischen Lösungen werden mit Natriumsulfat gut getrocknet. Dann wird die benzolische Lösung mit Eiswasser gekühlt und trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. So fällt man das unverbrauchte Diphenylamin als Chlorhydrat. Nach 3 stündigem Stehen wird das Diphenylaminchlorhydrat abfiltriert und mit Benzol ausgewaschen. Das Benzol wird nun abdestilliert. Das zurückgebliebene rohe Triphenylamin wird unter vermindertem Druck (ca. 12 mm) destilliert. Die erste Fraktion besteht aus wenig Benzol. Dann geht bei erhöhter Temperatur eine kleine Menge tief gefärbter Vorlauf kurz vor der Aminfraktion über. Das Amin destilliert bei 195-205°C bei 10-12 mm Hg. Das Destillat ist eine gelbe Flüssigkeit, welche bald zu einer hellgelben Masse erstarrt. Die Ausbeute an Rohprodukt vom Smp. 120-126° beträgt ca. 200 g.

Zur völligen Reinigung wird das Amin unter Rückfluss in ca. 700 ml Essigester gelöst, die Lösung dann unter Rühren rasch abgekühlt, wobei das Triphenylamin fast weiss auskristallisiert. Nach 3 maligem Umkristallisieren erhält man es rein weiss.

Smp. 126-127°C.

Ausbeute: 170 g = 69 % der Theorie.

2. TETRAPHENYLBENZIDIN

Lit. H. Wieland: Ber.deutsch.chem.Ges. 46, 3301 (1913)

2,5 g Triphenylamin werden in ca. 600 ml Eisessig warm gelöst und die Lösung dann langsam mit Eiswasser gekühlt. Zu der kalten Lösung wird nun 1 g Natriumbichromat, gelöst in 2 ml Wasser und 10 ml Eisessig, zugegeben. Nach zwei Minuten, während derer die Farbe von bläulich über rot in ein Olivgrün übergeht, wird ein Ueberschuss an Zinkstaub zugegeben und es wird unter kräftigem Schütteln bis zur Farblosigkeit reduziert. Dann wird sofort abgesaugt. Die Eisessiglösung des freienamins weist eine stark blaue Fluoreszenz auf. Nachdem unter Vakuum bis auf ein Drittel des ursprünglichen Volumens eingeeengt worden ist, beginnt das schwerlösliche Tetraphenylbenzidin auszuflocken. Es wird abgesaugt, mit Wasser und Eisessig gewaschen und getrocknet. Es kann durch Umkristallisieren aus Dioxan vorgereinigt werden. Durch Vakuumsublimation, die sehr langsam vor sich geht, wird das Tetraphenylbenzidin schliesslich rein erhalten.

Die gelblichen Nadeln schmelzen bei 225°C.

Ausbeute: 3,7 g = 70 % der Theorie.

(Sehr gut löslich in Chloroform, gut in heissem Benzol, gering in kaltem Benzol, gut in Aether, schlecht in Eisessig und Alkohol).

3. TETRAPHENYLBENZIDINIUM - PERCHLORAT

488 mg (1 mMol) Tetraphenylbenzidin werden in 2,5 ml wasserfreiem Aceton gelöst. Unter Rühren gibt man 2,5 ml (0,5 mMol) $\frac{n}{5}$ AgClO₄-Lösung hinzu. Die Lösung färbt sich sofort gelbbraun, wobei Silber ausfällt. Nach ca. 5 Minuten wird das Silber abfiltriert. Ein Teil des Filtrats, stark verdünnt mit wasserfreiem Aceton, wird zur Aufnahme eines Spektrums genommen. Der Rest des Filtrats wird mit

absolutem Aether versetzt. In der Kälte fällt nach einiger Zeit das Perchlorat aus. Die intensiv gelben Kristalle werden in Vakuum-exicator getrocknet. Das Salz ist danach leicht löslich in Aceton und Eisessig.

Ausbeute: 105 mg = 40 % der Theorie.

TETRAMETHYLBENZIDINIUM - PERCHLORAT

1. TETRAMETHYLBENZIDIN

Lit. F. Ullmann, Ber.deutsch.chem.Ges.37, 29 (1904)

30 g Dimethylanilin, 130 g konz. Schwefelsäure und 1 g Terpentin-öl werden 6 Stunden auf eine Temperatur von 190-200°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die tiefbraunrote Masse vorsichtig in 1 l Wasser gegossen. Durch Wasserdampfdestillation befreit man von überschüssigem Dimethylanilin, entfärbt durch Kochen mit Tierkohle und neutralisiert dann mit Ammoniak. Dabei scheidet sich das rohe Tetramethylbenzidin als graues Pulver ab. Das rohe Amin (28 g) wird zweimal aus tertiärem Amylalkohol umkristallisiert und in Form von farblosen, langen Nadeln erhalten.

Smp. 197°C.

Ausbeute: 25 g = 85 % der Theorie.

2. TETRAMETHYL - BENZIDINIUM - PERCHLORAT

240 mg (1 mMol) Tetramethylbenzidin werden in 25 ml wasserfreiem Aceton gelöst und unter Rühren 2,5 ml (0,5 mMol) $\frac{n}{5}$ AgClO₄-Lösung zugegeben. Die Lösung färbt sich grün, wobei bald das gebildete Silber ausfällt. Nachdem letzteres abfiltriert ist, wird ein Teil der grünen Lösung stark verdünnt und zur Aufnahme des Spektrums benutzt. Der Rest wird mit absolutem Aether versetzt. In der Kälte fällt nach einiger Zeit hellgrüne Kristalle des Perchlorats aus. Das im Vakuumexicator getrocknete Salz ist leicht löslich in Aceton und Eisessig.

Ausbeute: 94 mg = 57 % der Theorie.

TETRAPHENYL - P - PHENYLENDIAMINIUM - PERCHLORAT

1. TETRAPHENYL - P - PHENYLENDIAMIN

Lit. vergl. C. Haeussermann & E. Bauer, Ber.deutsch.chem.Ges. 32,
1912 (1899)

17,6 g Diphenylamin, 17 g Dijodbenzol, 13,8 g Kaliumcarbonat und 1 g Kupfer werden mit ca. 100 ml Nitrobenzol in einen Dreihalskolben gegeben, der mit Tropftrichter und Rührer versehen ist. Der Kolben wird mit einem Rohr versehen, das zunächst 10 cm senkrecht ansteigt und dann nach abwärts umbiegt. Es soll zugleich als Luftkühler und als Destillationsaufsatz dienen. Nun wird derart erhitzt, dass das Nitrobenzol ca. 7 cm im Luftkühler hochsteigt. Das in der Reaktion gebildete Wasser geht mit kleinen Mengen Nitrobenzol und Jodbenzol über. Dieses Destillat wird jedesmal von Wasser befreit und in das Reaktionsgemisch zurückgeführt. Es wird so lange erhitzt, bis kein Wasser mehr abdestilliert, was ca. 30 Stunden beansprucht.

Man lässt nun die Mischung erkalten, bringt sie in einen Literkolben und bläst die flüchtigen Teile mit Wasserdampf ab. Diese Destillation wird so lange fortgesetzt, bis auf einen Liter Destillat weniger als 5 ml wasserunlösliche Substanz übergehen. Dann wird der Kolbeninhalt abgekühlt, wobei sich das rohe Amin abscheidet. Dieses wird nun abgenutscht und gut mit Wasser abgewaschen. Den Rückstand löst man in 200 ml Benzol und trennt ihn von unlöslichen Anteilen, die noch gut mit Benzol ausgewaschen werden, ab. Die vereinigten benzolischen Lösungen werden mit Natriumsulfat gut getrocknet. Dann wird die benzolische Lösung in Eiswasser gekühlt und trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Das unverbrauchte Diphenylamin wird als Chlorhydrat gefällt und abfiltriert. Das Filtrat wird nun mit Tierkohle gekocht, die farblose Lösung eingeengt, worauf das Amin ausfällt. Nach einmaligem Umkristallisieren erhält man rein weisse Nadeln vom Smp. 199-200°C, welche leicht löslich sind in Benzol, schwer in Aether, Alkohol, Eisessig und Aceton.

Ausbeute: 16,8 g = 81 % der Theorie.

2. TETRAPHENYL - P - PHENYLENDIAMENIUM-PERCHLORAT

413 mg (1 mMol) Tetraphenyl-p-phenyldiamin werden in 25 ml trockenem Benzol gelöst und unter Rühren gibt man 2,5 ml (0,5 mMol) $\frac{n}{5}$ AgClO_4 -Lösung in trockenem Benzol zu. Die Lösung färbt sich sofort dunkelgrün, wobei bald Silber und das gebildete Perchlorat ausfallen. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Benzol gewaschen. Hieraus löst man das Perchlorat mit trockenem Aceton. Die Acetonlösung versetzt man mit absolutem Aether. Man stellt sie in Eiswasser, worauf nach einiger Zeit das Perchlorat ausfällt. Die grünen Kristalle werden im Vakuumexicator getrocknet.
Ausbeute: 137 mg = 52 % der Theorie.

P - A M I N O - T R I P H E N Y L A M E N I U M - P E R C H L O R A T

1. P - NITROJODBENZOL

50 g Jodbenzol werden in eine eisgekühlte Mischung von 38 g konz. HNO_3 und 55 g konz. H_2SO_4 eingetragen. Jeder Tropfen Jodbenzol erstarrt unter vorübergehender Dunkelbraunrotfärbung zu einer festen Kugel der Nitroverbindung. Der Kristallkuchen wird gründlich mit H_2O gewaschen. Das p-Nitrojodbenzol kann am besten aus Benzol umkristallisiert werden. Die weissen Nadeln haben einen Smp. von $171,5^\circ\text{C}$.

Ausbeute: 46,5 g = 74 % der Theorie.

2. P - NITRO - TRIPHENYLAMIN

Lit.: Ber.deutsch.chem.Ges.41, 3510 (1908)

7 g Diphenylamin, 7,3 g p-Nitrojodbenzol, 2,5 g K_2CO_3 und wenig Cu-Pulver werden 12 Stunden in 20 ml Nitrobenzol unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Dann wird das Nitrobenzol, unverändertes Diphenylamin und Nitrojodbenzol mit Wasserdampf abgeblasen. Den Rest nimmt man in Aceton auf, filtriert die Lösung und engt sie ein. Umkristallisiert wird aus sehr viel Eisessig. Das gelbe Pulver schmilzt bei 144°C .

Ausbeute: 8,4 g = 84 % der Theorie.

$C_{18}H_{14}O_2N_2$	Ber.	C	74,5	H	4,9	O	11,0	N	9,6 %
(290,3)	Gef.	"	74,4	"	5,0	"	11,4	"	9,7 %

3. P - AMINO - TRIPHENYLAMIN

Lit.: vergl. Org.Synth.II. 160-163

2,25 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ werden in 10 ml HCl von $5^\circ C$ unter Rühren eingetragen. Man gibt 0,5 g p-Nitro-triphenylamin hinzu und steigert die Temperatur langsam auf $100^\circ C$. Nach einer Reaktionsdauer von 2 Stunden lässt man das Gemisch abkühlen und versetzt vorsichtig mit genügend verdünntem Ammoniak. Es bildet sich ein Niederschlag aus Amin und Zinnhydroxyd. Am Rotationsverdampfer wird zur Trockne eingeeengt. Nun wird das freie Amin mit Benzol ausgezogen und dann zweimal aus Alkohol umkristallisiert. Die fast farblosen Nadeln haben einen Smp. von $146-147,5^\circ C$.

Ausbeute: 0,32 g = 70 % der Theorie.

4. P - AMINO - TRIPHENYLAMENIUM - PERCHLORAT

258 mg (1 mMol) p-Amino-triphenylamin werden in 25 ml trockenem Aceton gelöst. Unter Rühren gibt man 2,5 ml (0,5 mMol) $\frac{n}{5}$ $AgClO_4$ in Aceton zu. Die Lösung färbt sich schwach grün. Man filtriert von abgeschiedenem Silber ab und wäscht mit Aceton nach. Das Filtrat wird mit absolutem Äther versetzt, wobei das Perchlorat in hellgrünen Kristallen abscheidet. Es wird im Vakuumexicator getrocknet.

Ausbeute: 80 mg = 45 % der Theorie.

P,P'-DIAMINO-TRIPHENYLAMENIUM - PERCHLORAT

1. P,P'-DINITRO - TRIPHENYLAMIN

Lit.: R. Herz, Ber.deutsch.chem.Ges.23, 2538 (1890)

Zu einer Lösung von 2 g Triphenylamin in 35 g Eisessig gibt man 4 g reines Gemisch aus gleichen Gewichtsteilen Eisessig und HNO_3 .

Man steigert die Temperatur auf 55-60°C, bis alles Triphenylamin gelöst ist und lässt dann das Reaktionsgemisch 2 Stunden bei 27-28°C stehen. Gibt man wenig Wasser zu, so fällt ein braungelbes kristallines Pulver aus. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus etwa 80 %iger Essigsäure erhält man das Produkt in Form von feinen gelben Nadeln, Smp. 195-197°C.

Ausbeute: 1,4 g = 51 % der Theorie.

$C_{18}H_{13}O_4N_3$ (335,3)	Ber. C 64,5 H 3,9 O 19,1 N 12,5 %
	Gef. " 64,5 " 4,2 " 19,2 " 12,3 %

2. P,P'- DIAMINO-TRIPHENYLAMIN

3 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ werden in 10 ml HCl von 5°C unter Rühren eingetragen. Man gibt 0,5 g p-p'-Dinitro-triphenylamin hinzu und steigert die Temperatur auf 100°C. Unter ständigem Rühren lässt man 3 Stunden am Rückfluss reagieren. Nachdem das Gemisch abgekühlt ist, versetzt man vorsichtig mit genügend verdünntem Ammoniak. Es bildet sich ein Niederschlag aus Amin und Zinnhydroxyd. Am Rotationsverdampfer wird zur Trockne eingeeengt. Das freie Amin wird mit Benzol extrahiert, das Benzol verdampft und zweimal aus sehr verdünntem Alkohol umkristallisiert. Die leicht gelblichen Nadeln schmelzen unter Zersetzen bei 187°C.

Ausbeute: 0,25 g = 62 % der Theorie.

3. P,-P'- DIAMINO - TRIPHENYLAMENIUM - PERCHLORAT

273 mg (1 mMol) p-p'-Diamino-triphenylamin werden in 25 ml trockenem Aceton gelöst. Unter Rühren gibt man 2,5 ml (0,5 mMol) $\frac{n}{5}$ $AgClO_4$ in Aceton zu. Die Lösung färbt sich blau. Man filtriert von abgeschiedenem Silber ab und wäscht mit Aceton nach. Das Filtrat wird mit absolutem Aether versetzt, wobei das Perchlorat in blauen Kristallen ausfällt. Es wird im Vakuumexicator getrocknet.

Ausbeute: 85 mg = 48 % der Theorie.

P,P',P''- TRIAMINO - TRIPHENYLAMENIUM -
PERCHLORAT

1. P,P',P''- TRINITRO - TRIPHENYLAMIN

Lit.: R. Herz, Ber.deutsch.chem.Ges. 23, 2539 (1890)

2 g Triphenylamin werden in 35 ml Eisessig gelöst. Dazu gibt man langsam 4 g eines Gemischs aus gleichen Gewichtsteilen Eisessig und konz. HNO_3 und erhitzt dann auf dem Wasserbad bis 100°C und lässt 4 Stunden stehen. Durch Zugabe von H_2O erhält man einen feinen, gelben Niederschlag. Das Trinitro-triphenylamin kann durch Lösen in heissem Nitrobenzol und Zusatz von wenig Alkohol umkristallisiert werden. Smp. 306°C .

Ausbeute: 2,15 g = 69 % der Theorie.

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_4$	Ber.	C	56,8	H	3,2	O	25,2	N	14,7 %
(380,3)	Gef.	"	56,6	"	3,3	"	25,3	"	14,7 %

2. P,P',P''- TRIAMINO - TRIPHENYLAMIN

3,75 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ werden in 10 ml HCl von 5°C unter Rühren eingetragen. Man gibt 0,5 g p,p',p''-Trinitrotriphenylamin hinzu und steigert die Temperatur auf 100°C . Unter ständigem Rühren lässt man 3 Stunden am Rückfluss reagieren. Nachdem das Gemisch abgekühlt ist, versetzt man vorsichtig mit genügend verdünntem Ammoniak. Es bildet sich ein Niederschlag aus Amin und Zinnhydroxyd. Am Rotationsverdampfer wird zur Trockne eingengt. Das freie Amin wird mit Benzol extrahiert, das Benzol verdampft und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Die fast farblosen Nadeln schmelzen unter Zersetzen bei 230°C .

Ausbeute: 0,24 g = 54 % der Theorie.

3. P,P',P''- TRIAMINO - TRIPHENYLAMENIUM - PERCHLORAT

288 mg (1 mMol) p,p',p''-Triamino-triphenylamin werden in 25 ml trockenem Aceton gelöst. Unter Rühren gibt man 2,5 ml (1 mMol) $\frac{n}{5}$ AgClO_4 in Aceton zu. Die Lösung färbt sich grün. Man filtriert von abgeschiedenem Silber ab und wäscht mit Aceton nach. Das

Filtrat wird mit absolutem Aether versetzt, wobei das Perchlorat in tiefgrünen Kristallen ausfällt. Es wird im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 85 mg = 43 % der Theorie.

P - MONOMETHOXY - TRIPHENYLAMIN

Lit.: H Wieland & E. Wecker, Ber.deutsch.chem.Ges.43, 706 (1910)

10 g Diphenylamin, 14 g Jodanisol, 4,5 g Kaliumcarbonat, 0,3 g Kupferpulver und wenig Jod werden 24 Stunden lang in 100 ml Nitrobenzol gekocht. Darauf wird das Nitrobenzol und unverbrauchtes Diphenylamin mit Wasserdampf abgeblasen. Der Rückstand wird in Aether aufgenommen und der Aether nach Trocknen mit Calciumchlorid abgedampft. Das Rohprodukt kristallisiert man am besten aus Aethanol um. Es entstehen weisse Kristalle vom Smp. 105-106°C.

Ausbeute: 10,7 g = 65 % der Theorie.

$C_{19}H_{17}ON$	Ber.	C	82,9	H	6,2	O	5,8	N	5,1 %
(275,4)	Gef.	"	83,0	"	6,5	"	5,8	"	5,2 %

P - MONOMETHOXY - TRIPHENYLAMENIUM - PERCHLORAT

275 mg (1 mMol) p-Monomethoxy-triphenylamin werden in ca. 20 ml trockenem Chloroform gelöst. Man gibt nun 2,5 ml (0,5 mMol) $\frac{n}{5}$ $AgClO_4$ in trockenem Aceton hinzu, wobei das Gemisch gelb wird. Das Gemisch wird 5 Minuten geschüttelt. Man filtriert gebildetes Silber ab. Dem Filtrat werden ca. 200 ml trockener Aether beigelegt. In Eiswasser gekühlt, fällt nun ein leicht gelbliches, feinkristallines Pulver aus. Es wird im Vakuum über Schwefelsäure und Calciumchlorid getrocknet.

P,P' - DIMETHOXY - TRIPHENYLAMENIUM - PERCHLORAT

1. ACETYL - P - ANSIDIN

Lit.: Br. Pawlewski, Ber.deutsch.chem.Ges.35, 111 (1902)

24,6 g p-Ansidin werden mit 15,2 g Thioessigsäure übergossen. Das Gemisch verflüssigt sich unter starker Wärmeentwicklung, wobei Schwefelwasserstoff entweicht. Plötzlich erstarrt die ganze Masse. Sie wird in viel siedendem Wasser gelöst und längere Zeit mit Tierkohle gekocht. Aus dem Filtrat kristallisiert das Produkt in der Kälte aus. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus siedendem Wasser erhält man rhombische, weisse Täfelchen vom Smp. 130-139°C.

Ausbeute: 14,25 g = 43,5 % der Theorie.

2. P - DIANISYLAMIN

Lit.: H. Wieland, Ber.deutsch.chem.Ges. 41, 3493 (1908)

15 g Acetyl-p-anisidin, 21 g p-Jodanisol, 6,5 g Kaliumcarbonat, 0,4 g Kupferpulver und wenig Jod werden in 90 ml Nitrobenzol 24 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Dann wird alles Flüchtige mit Wasserdampf abgeblasen und der Rückstand ausgeäthert. Nach Abdampfen des Aethers wird der Rückstand in 15 ml Alkohol gelöst und nach Zugabe von 25 ml konz. HCl die Acetylverbindung durch zweistündiges Kochen verseift. Man dampft hierauf den Alkohol und gebildeten Essigester am Vakuum ab, schüttelt den Rückstand mit Aether durch und versetzt nach und nach im Scheidetrichter mit dem gleichen Volumen Wasser und der zur Neutralisation nicht ganz ausreichenden Menge Soda. Dabei werden unlösliche Harzmassen abgeschieden, während das Dianisylamin im Aether gelöst bleibt. Die abgetrennte ätherische Lösung wird mit Calciumchlorid getrocknet, der Aether auf dem Wasserbad abgedampft und der Rückstand, noch ehe er fest wird, in wenig heissem Alkohol aufgenommen. Beim Erkalten kristallisiert die Base in breiten, glänzenden rosafarbenen Schuppen aus. Nach wiederholter Umkristallisation aus Alkohol, unter Zusatz von Tierkohle, wird das Produkt fast farblos. Smp. 103°C.

Ausbeute: 9,5 g = 44 % der Theorie.

3. P,P' - DIMETHOXY - TRIPHENYLAMIN

2,25 g Dianisylamin, 2 g Jodbenzol, 2 g Kaliumcarbonat, wenig Kupferpulver und etwas Jod werden in 50 ml Nitrobenzol 24 Stunden

zum Sieden erhitzt. Dann wird alles Flüchtige mit Wasserdampf abgeblasen und der Rückstand in Aether aufgenommen. Der Aether wird mit Calciumchlorid getrocknet und dann abgedampft. Den Rückstand erhält man durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol rein weiss.

Ausbeute: 2,1 g = 72 % der Theorie

4. P,P' - DIMETHOXY - TRIPHENYLAMENIUM - PERCHLORAT

291 mg (1 mMol) p,p'-Dimethoxy-triphenylamin werden in ca. 20 ml trockenem Chloroform gelöst. Man gibt nun 2,5 ml (0,5 mMol) $\frac{n}{5}$ AgClO₄ in trockenem Aceton hinzu, wobei das Gemisch violettblau wird. Nach fünf-minütigem Schütteln filtriert man das gebildete Silber ab. Dem Filtrat werden ca. 200 ml trockener Aether beige-fügt. In Eiswasser gekühlt fallen tiefblaue Kristalle aus.

P,P',P'' - TRIMETHOXY - TRIPHENYLAMIN

1. P - JODANISOL

Lit.: F. Reverdin, Ber.deutsch.chem.Ges.29, 1000 (1896)

24,6 g p-Anisidin werden mit 14 g NaNO₂ und 20 ml konz. HCl bei 0°C diazotiert. Nun fügt man dem Reaktionsgemisch eine gesättigte Lösung von 16,6 g KJ in Wasser bei. Man erwärmt langsam und lässt während 12 Stunden bei 70-80°C reagieren. Das gebildete Jodanisol wird nun durch Wasserdampfdestillation abgetrennt. Es geht zuerst in Form eines Oeles über und erstarrt dann in der Kälte. Die erstarrte Masse wird abfiltriert und in Aceton bei gewöhnlicher Temperatur gelöst. Dann wird vorsichtig Wasser bis zur beginnenden Trübung zugegeben. Nach einiger Zeit kristallisiert das Jodanisol aus. Es wird abgesaugt und im Vakuum über Calciumchlorid getrocknet. Die farblosen Kristalle haben einen Smp. von 49°C.

Ausbeute: 29,6 g = 64 % der Theorie.

2. P,P',P''- TRIMETHOXY - TRIPHENYLAMIN

Lit.: H. Wieland & E. Wecker, Ber.deutsch.chem.Ges. 43,705 (1910)

7 g Dianisylamin, 7,7 g p-Jodanisol, 2,5 g Kaliumcarbonat, wenig Kupferbronze und etwas Jod werden in 60 ml Nitrobenzol 12 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Dann wird alles Flüchtige mit Wasserdampf abgeblasen und der Rückstand in Aether aufgenommen. Der Aether wird mit Calciumchlorid getrocknet und abgedampft. Dann wird der ölige Rückstand mit wenig Eisessig angerieben, wobei Kristallisation eintritt. Man saugt ab und kristallisiert zweimal aus Alkohol und schliesslich aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle und etwas Zinkstaub um. Die nahezu farblosen Kristalle haben den Smp. von 94-95°C.

Ausbeute: 7,6 g = 68 % der Theorie.

$C_{21}H_{21}O_3N$	Ber.	C	75,2	H	6,3	O	14,3	N	4,2 %
(335,4)	Gef.	"	75,1	"	6,3	"	14,3	"	4,3 %

3. P,P',P''- TRIMETHOXY - TRIPHENYLAMENIUM - PERCHLORAT

335 mg (1 mMol) p,p',p''-Trimethoxy-triphenylamin werden in ca. 20 ml trockenem Chloroform gelöst. Man gibt nun 2,5 ml (0,5 mMol) $\frac{n}{5}$ AgClO₄ in trockenem Aceton hinzu, wobei das Gemisch momentan blau schwarz wird. Die Lösung wird 5 Minuten geschüttelt. Man filtriert gebildetes Silber ab. Dem Filtrat werden ca. 200 ml trockener Aether beigelegt. In Eiswasser gekühlt fällt nun ein schwarzes amorphes Pulver aus. Es erweist sich als hygroskopisch, da es in Chloroform unlöslich wird, sobald es längere Zeit mit Feuchtigkeit in Berührung kommt.

Es werden Ausbeuten bis 85 % erreicht.

P - DIMETHYLAMINO - TRIPHENYLAMENIUM - PERCHLORAT

1. P - JODDIMETHYLANILIN

100 g Dimethylanilin werden in 500 ml Eisessig gelöst. Man fügt 200 g Jod hinzu und lässt unter öfterem Umschütteln 2 Tage lang

stehen. Nun gibt man das dunkle Gemisch in 1 l Wasser. Die ausgeschiedene, schwarze, körnige Masse wird abfiltriert und gut mit Wasser gewaschen. Nun löst man in Alkohol und entfärbt mit Thio-sulfat. Auf Zusatz von Wasser erhält man einen Niederschlag. Umkristallisiert aus Alkohol erhält man das p-Joddimethylanilin in grossen, leicht bläulich schimmernden Blättern vom Smp. 82°C .

Ausbeute: 143 g = 71 % der Theorie.

2. P - DIMETHYLAMINO - TRIPHENYLAMIN

Lit.: O. Neunhoeffer & P. Heitmann, Ber.deutsch.chem.Ges. 94, 2513 (1961)

Zu einer Lösung von Phenyllithium, dargestellt aus 0,17 g (0,024 Mol) Lithium und 1,9 g (0,012 Mol) Brombenzol in 20 ml Aether (Reinstickstoff-Atmosphäre) gibt man unter ständigem Rühren 0,1 g Kupfer(I)-Jodid und im Anschluss daran 1,7 g (0,01 Mol) Diphenylamin, gelöst in 20 ml trockenem Diisooamyläther. Bald tritt eine merkliche Trübung ein, die durch das gebildete Lithiumdiphenylamid verursacht wird. Nun fügt man 2,5 g (0,01 Mol) p-Jod-dimethylanilin, gelöst in wenig Aether, hinzu und erhitzt unter dauerndem Rühren nach dem Abdestillieren des Diäthyläthers und Benzols 8 Stunden unter Rückfluss. Dann wird im Scheidetrichter 2 mal mit 40 ml 8n HCl ausgezogen. Der Salzsäureauszug wird mit heissem Wasser auf 500 ml verdünnt. Unlösliche Teile werden abfiltriert und das Filtrat in der Hitze, möglichst unter Luftausschluss, mit Ammoniak versetzt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuumexicator über konz. Schwefelsäure und Kaliumhydroxyd getrocknet. Durch Umkristallisieren aus verdünntem Aethanol erhält man das Amin in schönen, weissen Nadeln vom Smp. $114-115^{\circ}\text{C}$.

Ausbeute. 2,04 g = 70 % der Theorie.

3. P - DIMETHYLAMINO - TRIPHENYLAMENIUM - PERCHLORAT

Einer Lösung von 288 mg (1 mMol) p-Dimethylamino-triphenylamin in 25 ml trockenem Aceton setzt man unter Rühren 2,5 ml (0,5 mMol) $\frac{n}{5}$ AgClO_4 in Aceton zu. Sofort färbt sich die Lösung blau. Man filtriert von abgeschiedenem Silber ab, wäscht mit wenig Aceton nach und versetzt das Filtrat mit absolutem Aether. Das Perchlorat

scheidet sich in blauen Kristallen ab.

Ausbeute: 98 mg = 52 % der Theorie.

P,P'- DIMETHYLAMINO - TRIPHENYLAMENIUM - PERCHLORAT

1. NITROSODIMETHYLANILIN

Lit.: vergl. Handbuch der präp.Chem.II 629

500 g Dimethylanilin werden in 2,5 l roher Salzsäure unter Zugabe von 1 l Wasser aufgelöst. Die erkaltete Lösung wird nun mit Eis versetzt. In die auf 0°C abgekühlte Flüssigkeit, welche reichlich überschüssiges Eis enthalten muss, lässt man eine Lösung von 350 g Natriumnitrit in 1 l Wasser in dünnem Strahl unter ständigem Rühren einlaufen. Während der Zugabe des Nitrits scheidet sich die salzsaure Nitrosoverbindung in gelb-orangen Nadeln ab. Zur Vervollständigung der Kristallisation lässt man etwa eine Stunde stehen. Dann bringt man die Kristalle auf einen Filter, lässt abtropfen, wäscht mit alkoholischer Salzsäure nach und presst die Salzmasse ab. Das Salz lässt sich durch Umkristallisieren aus heissem Wasser reinigen.

2. P,P'- DIMETHYLAMINO - DIPHENYLAMIN

Lit.: H. Wieland, Ber.deutsch.chem.Ges.48, 1087 (1915)

15 g salzsaures p-Nitrosodimethylanilin werden in 40 ml Wasser von 60-70°C aufgeschlämmt. Die Suspension gibt man portionsweise, abwechselnd mit Zinkstaub, in einen 500 ml Kolben, in dem sich 100 ml 30 %ige Salzsäure befindet. Die Reaktion läuft unter starkem Erhitzen ab. Man verhindert Ueberschäumen, indem man den Kolben in Eiswasser stellt. Zinkstaub muss stets in Ueberschuss vorhanden sein. Gesamthaft benötigt man davon ca. 40 mg. Gegen Ende der Reaktion wird noch wenig konz. Salzsäure beigelegt, die für die nachfolgende Oxydation wichtig ist. Unverbrauchten Zinkstaub filtriert man von der fast farblosen, noch heißen Lösung ab. Nach dem Abkühlen werden 9,6 g Dimethylanilin in ihr aufgelöst

und die beiden Basen unter Eiskühlung mit einer konzentrierten Lösung von 8,3 g Natriumbichromat oxydiert. Die Natriumbichromatlösung wird am besten unter starkem Rühren zugetropft. Sehr bald kristallisiert der Farbstoff in glänzenden, grünen Blättchen aus. Nach kurzem Stehen saugt man scharf ab und wäscht mit Alkohol und Aether nach.

Ausbeute: 22 - 25 g

Zur Reduktion von 20 g Farbstoff stellt man sich in einem Zweihalskolben eine Lösung von 20 g Natriumhydrosulfit in 50 ml 20 %iger Natronlauge und 100 ml Wasser her, der man, um nachher das Zink möglichst in Lösung zu halten, 50 ml Ammoniak zusetzt. Die ca. 40°C warme, frischbereitete, gesättigte Farbstofflösung wird nun unter kräftigem Rühren durch einen Faltenfilter zugetropft. Das schwerer lösliche, rote Salz, das sich beim Auflösen des Farbstoffes immer abscheidet, muss bei etwas höherer Temperatur für sich in Lösung gebracht werden.

Bald fällt die Leukobase in fast farblosen Flocken aus. Sie wird nach Beendigung der Reaktion sehr scharf abgenutscht, fest zusammengepresst und mit viel Wasser gewaschen, da anhaftendes Alkali die Autoxydation sehr fördert. Man trocknet nun auf Tonscherben im Vakuum über Schwefelsäure und Calciumchlorid. Das rohe, noch zinkhaltige Präparat wird, fein gepulvert durch Auskochen mit viel Ligroin umkristallisiert. Man gewinnt so die Base in schönen, glänzenden Blättern. Durch Eindampfen des Ligroin kann noch weiteres Amin erhalten werden. Smp. 121°C.

Ausbeute: 12 g = über 80 % der Theorie.

3. P,P' - DIMETHYLAMINO - TRIPHENYLAMIN

Lit.: O. Neunhoeffter & P. Heitmann, Ber.deutsch.chem.Ges. 94
2512 (1961)

Zu einer Lösung von Phenyllithium, dargestellt aus 0,17 g (0,024 Mol) Lithium und 1,9 g (0,012 Mol) Brombenzol in 20 ml absolutem Aether (Reinstickstoff-Atmosphäre), gibt man unter Rühren 0,1 g Kupfer (I)-Jodid und dann 2,55 g (0,01 Mol) p,p'-Dimethylamino-triphenylamin, gelöst in 20 ml heissem, absolutem Dibutyläther. Das Lithiumsalz scheidet sich bald als leicht gelblicher Niederschlag ab. Man gibt nun 2,04 g Jodbenzol, gelöst in möglichst

wenig absolutem Aether hinzu. Unter ständigem Rühren destilliert man nun den Diäthyläther und das gebildete Benzol ab. Nach einiger Zeit tritt nun die Reaktion ein, die sich durch Dunkelfärbung des Reaktionsgemisches bemerkbar macht. Man erhitzt das Reaktionsgemisch noch 5 Stunden zum Sieden und lässt unter Stickstoff erkalten. Die Lösung wird nun dreimal mit je 20 ml 5n Salzsäure und zweimal mit Wasser ausgeschüttelt. Man verdünnt auf 200 ml und filtriert. Man verdünnt weiter auf 1000 ml und gibt vorsichtig, möglichst unter Luftausschluss, verdünnten Ammoniak hinzu. Bevor die Base auszufallen beginnt, setzt man zwecks Vermeidung einer Autoxydation etwas Natriumdithionit hinzu. Es wird weiter Ammoniak beigelegt, aber ein grösserer Ueberschuss davon vermieden, der die Autoxydation des Amins fördern würde. Die Base wird nun abgesaugt, gut gewaschen und im Vakuumexicator über Schwefelsäure und Kaliumhydroxyd getrocknet. Das Amin wird durch Umkristallisieren aus Alkohol in weissen Nadeln vom Smp. 157°C erhalten.

4. P,P'- DIMETHYLAMINO - TRIPHENYLAMENIUM- PERCHLORAT

Einer Lösung von 331 mg (1 mMol) p,p'-Dimethylamino-triphenylamin in 25 ml trockenem Aceton setzt man unter Rühren 2,5 ml (0,5 mMol) $\frac{n}{5}$ AgClO_4 in Aceton zu. Sofort färbt sich die Lösung tiefgrün. Man filtriert von ausgeschiedenem Silber ab, wäscht mit wenig Aceton nach und versetzt das Filtrat mit absolutem Aether. Das Perchlorat scheidet sich in grünen Kristallen ab.

Ausbeute: 112 g = 48 % der Theorie.

PHENOXTELLURONIUM - PERCHLORAT

250 mg Phenoxtellurin werden in 2.5 ml Dimethylsulfat innert 5 Minuten zum Sieden erhitzt. Das Gemisch wird während einer Minute auf Siedetemperatur erhalten. Die vorerst blassgelbe Lösung entfärbt sich während des Erhitzens. Später wird die Lösung unansehnlich grau. Wird die abgekühlte Lösung mit Aether versetzt, bildet sich ein schmieriger Niederschlag an den Gefäßswänden. Das Lösungsmittel wird abdekantiert und der Niederschlag mehrmals mit Aether gewaschen. Zur Aetherlösung werden einige Tropfen Perchlorsäure gegeben. Nach einiger Zeit fallen weisse Kristalle aus. Diese werden in Wasser gelöst und mit einigen Tropfen Perchlorsäure wieder gefällt. Die farblosen Blättchen schmelzen bei 220-221°C unter Zersetzen.

$C_{13}H_{11}TeO_5Cl$	Ber.	C	38.30	H	2.80	Cl	8.80 %
(410.82)	Gef.	"	38.06	"	2.70	"	8.65 %

Curriculum vitae

Als Sohn des verstorbenen Kaufmanns Augustin Zenhäusern und seiner Ehefrau Babette, geb. Pfammatter, wurde ich, Urban Zenhäusern, am 13. April 1934 in Unterbäch (Wallis) geboren. Von 1941 bis 1947 besuchte ich die Primarschule in Unterbäch, anschliessend bis 1951 das humanistische Gymnasium des Kollegium in Stans, danach das Realgymnasium des Kollegium in Schwyz, wo ich im Sommer 1955 mit der Matura Typus C abschloss.

Im Wintersemester 1955/56 immatrikulierte ich mich an der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel, wo ich das Chemiestudium begann.

Einen Teil meines Studiums habe ich mir durch eigene Arbeit finanziert. Im Sommer 1958 und 1959 war ich eine zeitlang in den Lonza Werken in Visp tätig, wo mir Gelegenheit geboten wurde, technische Fragen in der chemischen Industrie kennenzulernen. Im Sommer 1962 war ich Teilnehmer am Internationalen Ferienkurs der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen am Rhein.

Nachdem ich die Vorexamen in anorganischer und organischer Chemie abgelegt hatte, begann ich im Frühjahr 1961 auf Anregung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. R. Wizinger die vorliegende Dissertation. Die Nebenfachexamina legte ich in Botanik (Prof. Dr. M. Geiger-Huber), in Physikalischer Chemie (Prof. Dr. W. Kuhn †) und Nationalökonomie (Prof. Dr. E. Salin) ab.

Während meiner Studienzeit besuchte ich Vorlesungen und Praktika bei den Herren Professoren und Dozenten:

E. Baschelet, G. Bombach, M. Brenner, P. Buchner, H. Dahn, H. Erlenmeyer, S. Fallab, J. Gantner, M. Geiger-Huber, C. Grob, P. Huber, W. Jenny, W. Kuhn †, H. Labhart, A. Marxer, T. Reichstein, E. Salin, Ch. Tamm, R. Wizinger und H.W. Zimmermann.

